



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung

**WIEDERAUFARBEITUNG IM  
THORIUMBRENNSTOFFKREISLAUF  
Ein Problemerkatalog**

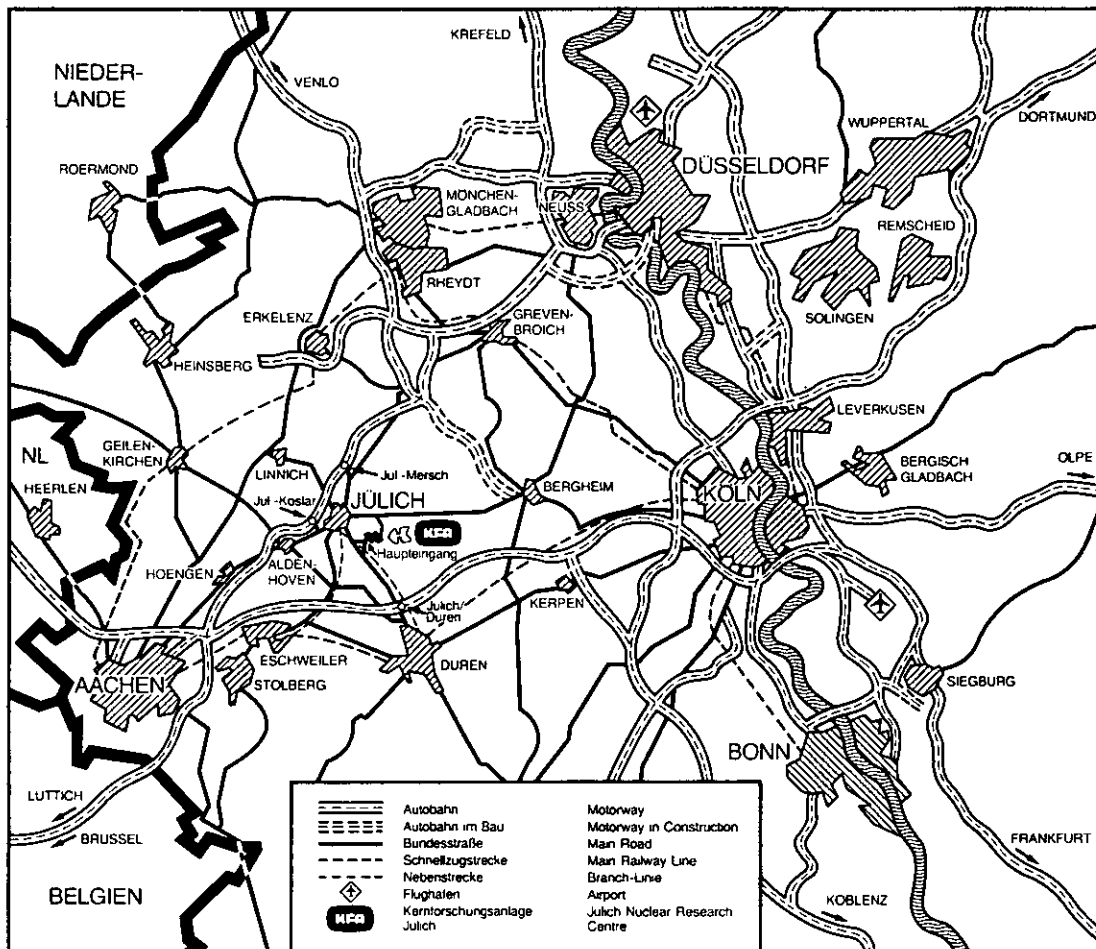
von

E. Merz

**Jül - Spez - 239**

**Januar 1984**

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

### Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 239

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jül - Spez - 239

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**WIEDERAUFARBEITUNG IM  
THORIUMBRENNSTOFFKREISLAUF  
Ein Problemkatalog**

von  
E. Merz

## KURZFASSUNG

Es wird eine Darstellung der nach Meinung des Autors noch offenen Fragestellungen im Bereich der Forschung und Entwicklung für den Thoriumbrennstoffkreislauf gegeben, bevor eine Umsetzung in den technisch-industriellen Maßstab in Angriff genommen werden kann. Zur Veranschaulichung werden alle Stationen der Entsorgung kurz beschrieben und ihre Besonderheiten diskutiert. Sie umfassen Lager- und Transportvorgänge, die gesamte Wiederaufarbeitung sowie die radioaktive Abfallbehandlung. Kenntnislücken werden, soweit augenscheinlich, identifiziert und Vorschläge für nützliche weiterführende Untersuchungen gemacht.

## ABSTRACT

An overview of the authors personal view is presented on open questions in regard to still required research and development work for the thorium fuel cycle before its application in a technical-industrial scale may be tackled. For a better understanding, all stations of the back-end of the thorium fuel cycle are briefly illustrated and their special features discussed. They include storage and transportation measures, all steps of reprocessing, as well as the entire radioactive waste treatment. Knowledge gaps are, as far as they are obvious, identified and proposals put forward for additional worthwhile investigations.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. TRANSPORTE, ZWISCHENLAGERUNG, ALTERNATIVE ENTSORGUNG	5
3. VORBEHANDLUNG DER Brennelemente IM HEAD-END	8
3.1 Allgemeines	8
3.2 Mechanisches Zerlegen der stabförmigen Brennelemente	9
3.3 Head-End-Behandlung für graphithaltige Brennelemente	11
3.3.1 Brechen und Mahlen der Brennelemente	14
3.3.2 Trennung des Schwermetalls vom Matrix- graphit und Kohlenstoff	17
3.3.3 Chlorierung als Head-End-Stufe zur Wiederaufarbeitung graphithaltiger Brennelemente	17
3.3.4 Mahlen der Brennelemente und Auslaugen des Schwermetalls mit Säure	19
3.3.5 Die Verbrennung des Brennelement- Graphits	21
3.3.6 Die Vergasung des Brennelement-Graphits	25
4. AUFLÖSUNG DER KERNBRENN- UND BRUTSTOFFE	27
4.1 Auflösung carbidischer Brenn- und Brutstoffe	28
4.2 Auflösung oxidischer Brenn- und Brutstoffe	29
5. SPEISELÖSUNGSEINSTELLUNG	32
6. CHEMISCHE STOFFTRENNUNG DURCH SOLVENTEXTRAKTION	35
7. THOREX-PROZESS	37
7.1 Bisherige Entwicklungen und Anwendungen	37
7.2 Das Protaktiniumproblem im Thoriumkreislauf	39
7.3 Verteilungsgleichgewichte in THOREX-Systemen	41
7.4 Versuchsläufe unter Gleichgewichtsbedingungen	49
7.5 Hydrolyse und Radiolyse von TBP	56
7.6 Kritikalität	58
7.7 Werkstoffe	61
8. RADIOAKTIVE ABFALLBEHANDLUNG	63
8.1 Abgasbehandlung beim Verbrennungs-Head-End	63
8.2 Konditionierung der SiC-Schalen	66
8.3 Fluoridgehalt im HAW-Abfallstrom	70
8.4 Direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente	72
9. LITERATURVERZEICHNIS	74

## Vorwort

Die Verwendung von Thorium als Brutstoff in Leistungsreaktoren sowie der generelle Einsatz eines Thoriumbrennstoffkreislaufes dürften sich aus verschiedenen Gründen, trotz der offenkundigen Attraktivität, auf unabsehbare Zeit nicht realisieren lassen. Es erscheint deshalb zweckmäßig, die Ergebnisse der jetzt zu einem vorläufigen Abschluß gelangenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in zusammenfassender Weise zu dokumentieren. Neben den experimentellen Befunden und Daten sollen auch die gewonnenen Ideen und Anregungen für noch nicht genügend bekannte Zusammenhänge und Fragestellungen in einem speziellen Berichtsheft festgehalten werden.

Der vorliegende Bericht entspricht dem Wissensstand zum Jahresende 1983. Er stellt die persönliche Meinung des Autors dar.

Die zusammenfassende Dokumentation der im Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung im Zeitraum von 1966 bis 1983 durchgeführten Forschungsarbeiten umfaßt vier Spezialberichte:

1. E. Merz: Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf. - Eine bewertende Literaturstudie zum Stande der Technik.  
Jül-Spez-85, August 1980; ISSN 0343-7639, 126 S.
2. H. Tischer: Chemie und Verfahrenstechnik des HEAD-ENDs bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen.  
Jül-Spez-130, Oktober 1981; ISSN 0343-7639, 195 S.
3. E. Zimmer: Chemie und Verfahrenstechnik des THOREX-Prozesses.  
Jül-Spez (erscheint im Jahre 1984)
4. E. Merz: Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf. - Ein Problemkatalog.  
Jül-Spez (der vorliegende Bericht)

Eine generelle Literaturzusammenstellung findet sich im Gmelin Handbuch für Anorganische Chemie: Uranium, Supplement Volume A4, System Number 55 "Reprocessing of Spent  $^{232}\text{Th}$ - $^{233}\text{U}$  Fuels" von E. Merz (1982) 276-357.

## 1. EINLEITUNG

Kernbrennstoffe bestehen aus spaltbarem Material, die durch Neutroneneinfang einen Nettogewinn an Neutronen aufweisen, wohingegen sich Brutstoffe durch Neutroneneinfang in spaltbares Material umwandeln. Das einzige in der Natur vorkommende spaltbare Isotop ist U-235, mit einer Häufigkeit von nur 0.72 % im natürlichen Isotopengemisch. Das Hauptisotop U-238 stellt, ebenso wie das Element Thorium mit dem Isotop Th-232, einen Brutstoff dar. Die jeweiligen Brutketten führen zu den Spaltstoffen Pu-239 bzw. U-233. Für thermische Brutsysteme weist der Thoriumbrennstoffkreislauf gewisse Vorzüge auf [1], und es hat deshalb in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, den Thoriumeinsatz in mehreren Reaktorsystemen nutzbar zu machen. Besondere Anstrengungen wurden im Hinblick auf eine Verwendung thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutstoffe in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren (HTR) angestellt [2]. Ebenso erfolgversprechende Reaktortypen für den Thoriumeinsatz sind der Schwerwasserreaktor sowie der Schnelle Brüter [3,4].

In der Bundesrepublik Deutschland war der Thorium/Uranbrennstoffkreislauf mit auf 93 % angereichertem Uran (HEU/Th-Zyklus) lange Zeit Referenzzyklus für HTR's. Die Arbeiten auf dem Gebiete des äußeren Brennstoffkreislaufes konzentrierten sich daher folgerichtig auf die Entwicklung von Verfahren und Apparaten zur Rückgewinnung von Spalt- und Brutstoffen aus HEU/Th-Elementen. Eine ähnliche Situation herrschte in den USA vor [5].

Die anfänglich absehbaren Erfolge bei der Markteinführung von Hochtemperaturreaktoren haben sich leider nicht verwirklichen lassen und heute scheint es so, als käme die Anwendung des Thoriumkreislaufes auf längere Zeit nicht mehr in Betracht [6]. Aus diesem Grunde werden die auf dem Thoriumsektor laufenden F&E-Arbeiten zu einem vorläufigen Abschluß gebracht.

Der heutige Kenntnisstand läßt die generelle Aussage zu, daß sich mit einem entsprechenden Aufwand sowohl im U/Pu- als auch im Th/U-Brennstoffzyklus jedes technisch vernünftige Brennelementdesign wiederaufarbeiten läßt. Auch die dabei anfallenden radioaktiven Abfallstoffe lassen sich in endlagerfähige Produkte konditionieren. Die mit Recht zu fordernde maximale Sicherheit



bei den Entsorgungshandlungen ist in jedem Fall zu gewährleisten. Die dafür aufzuwendenden Kosten mögen zwar gewisse Unterschiede aufweisen; bei einer übergreifenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung spielen sie jedoch bei den Stromgestehungskosten keine entscheidende Rolle.

Höhere Wiederaufarbeitungskosten im Th/U- im Vergleich zum U/Pu-Zyklus dürften bei vergleichbaren Anlagengrößen weniger aus dem chemischen Prozeßteil (THOREX contra PUREX) herrühren, sondern in stärkerem Maße aus dem unumgänglichen Mehraufwand wegen der speziellen Brennelementauslegung. Der Wechsel von einem HEU/Th-Brennstoffkreislauf zum niedrig angereicherten Uran-(LEU-)Brennstoffzyklus verspricht daher auf der Entsorgungsseite keine entscheidenden Kostenunterschiede, wenn man den für eine Thoriumtechnologie noch erforderlichen Entwicklungsaufwand außer Betracht läßt.

Verantwortlich für die höheren spezifischen Kosten ist in beiden Fällen das technisch aufwendige Verbrennungs-Head-End, bei dem zunächst die rund 20-fache Graphit- und Kohlenstoffmenge auf chemischem Wege von den zurückzugewinnenden Wertstoffen abgetrennt werden muß. Hier fordert die Verletzung der Grundregel jeder Wiederaufarbeitungsphilosophie ihren Preis, die da heißt: Reaktorkühlmittel und Moderatormaterial sollten tunlichst nicht homogen mit dem Brenn- und Brutstoff vermischt werden, so daß sie entscheidenden Einfluß auf den Wiederaufarbeitungs-Prozeßablauf ausüben. Ein heterogenes Konzept ist einem homogenen bzw. auch nur quasihomogenen praktisch immer vorzuziehen. Die typische Überlegenheit demonstriert das sog. Chop-Leach Head-End, das für die Brennelemente der heutigen Wasserreaktoren und später auch bei denjenigen der Schnellen Brüter zum Einsatz gelangt. Der Moderator wird durch das einfache Herausziehen der Brennelemente aus dem Reaktortank unmittelbar abgetrennt. Außerdem brauchen die metallischen Hüllstoffe (Zircaloy oder Edelstahl) ebenfalls nicht chemisch umgesetzt zu werden, um an die Wertstoffe heranzukommen. Im Head-End wird der Brenn- und Brutstoff direkt aus den zerhackten Brennelementstäben mit Säure herausgelöst; die Hülzenabschnitte können direkt der Endlagerung zugeführt werden.

Anders die Situation bei den HTR-Brennelementen. Hier wird der gesamte Kohlenstoff der Moderatormatrix sowie der Pyrokohlenstoffbeschichtung chemisch zu  $\text{CO}_2$  bzw. CO umgesetzt. Das dabei entstehende Abgas erfordert eine aufwendige Behandlung und schließlich müssen die bei TRISO-beschichteten Partikeln mechanisch abgesprengten SiC-Schalen noch vom Schwermetallrückstand sauber abgetrennt werden. Gelangt ein Abbrand- und Brutpartikelsystem zum Einsatz, so erhöht sich der erforderliche Aufwand in der Verbrennungs- und Trennstufe nochmals erheblich.

An dieser Stelle sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ein verbreiteter Einsatz von Thorium in jedem beliebigen Reaktorkonzept in erster Linie durch die Ausweitung der Energieressourcen zu begründen ist. Rein ökonomische Gesichtspunkte sind heute und voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten unwirksam, solange Natururan in ausreichenden Mengen und zu vernünftigen Preisen erhältlich ist.

Wenn heute der niedrig angereicherte Urankreislauf für Hochtemperaturreaktoren dem Thorium/Urankreislauf vorgezogen wird, so ist das weniger auf Zweifel an der Richtigkeit früherer Wirtschaftlichkeitsberechnungen zurückzuführen, als vielmehr auf die verbreitete Ansicht, daß sich eine über weite Strecken an die bestehende LWR-Wiederaufarbeitungstechnologie anlehnbare Entsorgung leichter realisieren läßt. Für diese Aussage sprechen in der Tat mehrere gute Argumente; auf die damit einhergehenden Konsequenzen soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden. Allerdings wird dabei die Bedeutung des Head-End, das von der Art des Brennstoffkreislaufes weitgehend unabhängig ist, unterschätzt, und die Möglichkeiten und Vorteile einer Plutoniumrückführung werden überschätzt. Schwerwiegender dürfte jedoch der Einwand einer nicht gesicherten Versorgung eines HEU/Th-Reaktorkonzeptes mit hochangereichertem Uran sein.

Der LEU-Zyklus oder auch gelegentlich U-U-Zyklus genannte Brennstoffkreislauf, der zum mindesten vorläufig in künftigen deutschen HTR-Folgeanlagen zum Einsatz gelangen soll, verwendet eine  $^{235}\text{U}$ -Anreicherung zwischen 8 und 12 % [7]. Eine Plutoniumrückführung ist wegen grundsätzlicher neutronenphysikalischer Nachteile des  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Systems in Hochtemperaturreaktoren wenig

attraktiv. Man hofft deshalb auf eine Plutoniumgutschrift durch andere Abnehmer.

Grundsätzlich ist eine Verwendung des zurückgewonnenen Plutoniums in Hochtemperaturreaktoren nicht auszuschließen. Allerdings dürften die mit  $\text{PuC}_2$  oder  $\text{PuO}_2$  beladenen beschichteten Brennstoffpartikeln sowohl Fertigungs- als auch Betriebsprobleme aufgeben. Ursache dafür sind im wesentlichen die weit höheren Diffusionsraten bei den zur Anwendung gelangenden Temperaturen im Gegensatz zum Uran/Thorium-System. Nach dem heutigen Kenntnisstand erscheint die Herstellung von Pu-haltigen HTR-Brennstoffen möglich zu sein, wenn auch zu etwas höheren Kosten.

Für die weiteren Betrachtungen ist es zweckmäßig, noch einmal zusammenfassend darzustellen, welche Brennstoffzusammensetzungen bei einem Thoriumkreislauf zur Wiederaufarbeitung gelangen können:

- a) Reine Thoriumbrutelemente, bei denen der Urangehalt in Thorium weniger als 1 % ausmacht. Plutonium ist überhaupt nicht vorhanden.
- b) Th/U-Mischcarbid- oder Mischoxidelemente mit hochangereichertem U-235 bzw. U-233. In diesem Falle kann der Urangehalt bis maximal 20 % betragen; normalerweise liegt er jedoch um 3 - 10 %. Plutonium ist in Spuren Mengen vorhanden, ungefähr 0,01-0,03 %.
- c) In sogenannten denaturierten oder mittelangereicherten Thorium-Uranbrennstoffkreisläufen steigt der Urangehalt im Thorium weiter an, das Verhältnis Th : U kann bis 1 : 1 betragen ( $\approx$  50 % U). Der  $^{235}\text{U}$ -Anreicherungsgrad ist  $< 20$  %. Dementsprechend muß man jetzt mit Pu-Gehalten um 0,2 - 0,4 %, bezogen auf das Schwermetall, rechnen.
- d) Pu/Th/U-Mischoxide. Hier handelt es sich um eine bisher rein theoretische Kombination, bei der spaltbares Plutonium, vor allem aus LWR's, im Th/U-Zyklus eingesetzt werden soll. Der Plutoniumgehalt würde um wenige Prozent liegen, der Urangehalt in der gleichen Größenordnung oder darunter.

## 2. TRANSPORTE, ZWISCHENLAGERUNG, ALTERNATIVE ENTSORGUNG

Der Transport und die Zwischenlagerung sowohl unbestrahlter als auch bestrahlter thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutelemente weist gegenüber den heute marktbeherrschenden Brennelementen aus Wasserreaktoren keine Besonderheiten auf, die einer speziellen Eigenentwicklung bedürften. Typengeprüfte Transportbehälter können bei Bedarf von der einschlägigen Industrie nach Erstellung entsprechender Spezifikationen geordert und geliefert werden. Selbstverständlich wird bei der technischen Ausgestaltung Rücksicht auf die Eigenarten der zu transportierenden Brennelemente zu nehmen sein. Stab- bzw. bündelförmige Brennelemente werden andere Einbauten im Transportbehälter erfordern als beispielsweise kugelförmige HTR-Brennelemente. Zur Erlangung der erforderlichen Typenzulassungen und Transportgenehmigungen bedarf es selbstverständlich noch eines erheblichen Arbeitsaufwandes, der aber nicht in die Rubrik Forschung einzuordnen ist. Auch bei der Zwischenlagerung thoriumhaltiger Brenn- und Brutelemente kann weitgehend auf die erprobte Technologie heutiger Leichtwasserbrennelemente zurückgegriffen werden.

In der Kernforschungsanlage Jülich laufen zur Zeit Versuche mit prototypischen Transport- und Lagerbehältern, die aus Sphäroguß, Typ GGG40, gefertigt sind. Sie erfüllen die Typ B-Sicherheitsanforderungen für Transportbehälter. Außerdem gewährleisten sie - jeder für sich - einen sicheren Schutz gegen Einwirkungen von außen. Als Testmaterial dienen hochabgebrannte Brennelemente aus dem AVR-Versuchskraftwerk. Die bisherigen Zwischenergebnisse hinsichtlich ihrer Eignung und Genehmigungsfähigkeit sind als sehr positiv zu bezeichnen [8].

Unabhängig von der letztlich wahrgenommenen Option der Entsorgung mit oder ohne Wiederaufarbeitung, ist zunächst eine mehrjährige Zwischenlagerung der Brennelemente in gegen äußere Einwirkungen geschützten übertägigen Lagern vorzusehen. Dafür steht einerseits mit der seit einigen Jahrzehnten erprobten Naßlagerung eine Technik zur Verfügung, die auch für thoriumhaltige Brennelemente für Zwischenlagerzeiten von 10 bis 30 Jahren alle an sie gestellten sicherheitstechnischen Anforderungen erfüllen kann. Diese Aussage wird durch die guten Erfahrungen

mit der inzwischen rund achtjährigen Wasserbeckenzwischenlagerung abgebrannter Brennelemente aus dem AVR-Versuchskernkraftwerk bei der KFA-Jülich untermauert. Auch hierzu läuft ein mehrjähriges Testprogramm bei der KFA-Jülich.

Vor allem für HTR-Brennelemente empfiehlt sich wegen ihrer weit geringeren spezifischen Nachwärmeleistung eine Trockenlagerung. Durch detaillierte Ingenieurstudien ist festzustellen, welches Konzept dafür (Behälterlagerung in Typ B(U)-geprüften Transportbehältern oder in betonverbunkerten oberirdischen luftgekühlten Zweikreiskompaktlagern) die günstigeren Ergebnisse bezüglich Wirtschaftlichkeit und öffentliche Akzeptanz liefert. Von der sicherheits- und sicherungstechnischen Seite her gesehen, sind alle Konzepte in erster Näherung als gleichwertig anzusprechen.

Zur Realisierung der Transportmaßnahmen und der bauseitigen Erstellung der Zwischenlager sind keine eigens auf den Thoriumkreislauf ausgerichteten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erforderlich. Anders sieht es hinsichtlich von Untersuchungen zum Kurzzeit- und Langzeitlagerverhalten der in Frage stehenden Brennelemente unter Normal- und Störfallbedingungen sowohl im übertägigen Zwischenlager als auch, und vor allem, im untertägigen geologischen Endlager aus. Hier bedarf es noch umfangreicher Experimente über die Integrität der verschiedenen Brennelementkonzepte unter allen denkbaren Lastannahmen im Normalbetrieb sowie unter Störfallbedingungen. Ein entsprechendes Versuchsprogramm wird unter Federführung der Kernforschungsanlage Jülich betrieben [9].

Soll eine direkte Entsorgung der thoriumhaltigen Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung zur Anwendung kommen, so sind Konzepte für eine optimale Konditionierung und Verpackung der Brennelemente für die Endlagerung im tiefen geologischen Untergrund zu entwickeln. In der Bundesrepublik Deutschland gelten als erste Wahl für die auszuwählende geologische Formation mächtige Steinsalzgebirge. Aus Strahlenschutzgründen ist bei den anzuwendenden Konditionierungsverfahren davon auszugehen, daß die abgebrannten Brennelemente unzerlegt bleiben. Weitergehende Konditionierungsverfahren, wie z. B. Zerlegen der Brennelemente, Abtrennen des Matrixgraphits, Abtrennung der Spaltgase oder Kürzen von Brennstäben, sind nicht zu empfehlen, da solche Maßnahmen keinerlei

Vorteile, hingegen teilweise ernste Nachteile erkennen lassen.

Der Behälter, in dem die abgebrannten Brennelemente verpackt werden, muß im Endlager eine Barrierenfunktion wenigstens über den Betriebszeitraum übernehmen. Dafür sollten 50 Jahre angesetzt werden. Eine längere Behälterintegrität ist für alle Auslegungsstörfälle nicht notwendig. Der Langzeitkorrosionsbeständigkeit der Behälterwerkstoffe kommt demzufolge keine entscheidende Bedeutung zu. Aus einer Reihe bereits vorgeprüfter Werkstoffe können wahrscheinlich einer oder mehrere endgültig ausgewählt werden, welche die Anforderungen erfüllen. Allerdings sind für eine abschließende Bewertung sowie zum genehmigungsfähigen Nachweis der Korrosionsbeständigkeit unter endlagerrelevanten Bedingungen noch entsprechende Nachweise erforderlich.

Das in Betracht zu ziehende Verfahren zur Verpackung der kompletten Brennelemente ist zwar verfahrenstechnisch relativ einfach, nichtsdestoweniger bedarf es der experimentellen Verifizierung. Mit einzuschließen sind umfassende Auslaug- und Freisetzungsversuche an bestrahlten Brennelementproben in Salzlaugen bei hohen Temperaturen und Drücken. Weiterhin sind thermische, thermomechanische und strahlentechnische Analysen an Lagerbehältern und -anordnungen sowie Leckratenbestimmungen durchzuführen. Schließlich sind Störfälle mit starken mechanischen Einwirkungen zu simulieren und die damit einhergehenden Gefahren durch die Freisetzung von Aerosolen zu analysieren.

Die technische und sicherheitstechnische Machbarkeit der geologischen Endlagerung in Salzdiapiren und gegebenenfalls in anderen geologischen Formationen ist in situ zu demonstrieren. Dafür ist ein detaillierter Versuchsplan aufzustellen, der die experimentelle Überprüfung der Nachzerfallswärmeproduktion und die Temperatur- und Wärmeverteilung im Zwischen- und Endlager einschließt.

Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die erforderlichen Wiederholungsprüfungen und -maßnahmen der Lagerbehälter und Lagereinrichtungen zu richten.

Unabdingbare erforderliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten haben sich mit der Erstellung eines radioökologischen Gutachtens

für alle drei aufgeführten Stationen, nämlich Transporte, Zwischenlagerung und insbesondere geologisches Endlager, zu befassen. Ein solches Gutachten ist Voraussetzung zur Durchführung einer umfassenden Sicherheits- und Risikoanalyse für das Gesamtsystem, die nach Erarbeitung des technischen Vorprojektes den Abschluß der insgesamt erforderlichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bildet. Das für das geologische Endlager zusätzlich notwendige Untersuchungsprogramm ist nicht Gegenstand dieser Studie. Ein Problem besonderer Art, auf das in diesem Zusammenhang nur hingewiesen werden soll, ist die Spaltstoffflußkontrolle bzw. Kernmaterialüberwachung in einem Endlager bei der direkten Einlagerung abgebrannter Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung.

### 3. VORBEHANDLUNG DER BRENNELEMENTE IM HEAD-END

#### 3.1 Allgemeines

Bevor eine chemische Stofftrennung erfolgen kann, muß die den Brenn- und Brutstoff umhüllende metallische oder keramische Schutzschicht entfernt werden. Je nach Art und Zusammensetzung gelingt dies auf chemischem oder mechanischem Wege. Anschließend wird der Brenn- und Brutstoff in Salpetersäure aufgelöst.

Bisher für thoriumhaltiges Material eingesetzt wurden bzw. werden Umhüllungen aus

- Aluminium,
- Edelstahl oder einer Zirkoniumlegierung (Zircaloy),
- Pyrokohlenstoff und Siliziumkarbid (Partikelbeschichtung).

Eine gemeinsame und gleichzeitige Auflösung von bestrahltem  $\text{ThO}_2$  samt Aluminiumhüllmaterial wurde in einer Mischung aus  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{F}_2/\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in einer der ersten Aufarbeitungskampagnen in den USA vorgenommen. In einer weiteren Kampagne wurde die Aluminiumhülle selektiv in einer wässrigen  $\text{NaOH}/\text{NaNO}_3$ -Mischung weggelöst [10]. Für einen Einsatz in Leistungsreaktoren sind Aluminium-umhüllte Brennelemente ungeeignet, sie brauchen deshalb nicht weiter betrachtet zu werden.

Grundsätzlich ist man bestrebt, so wenig wie möglich des Hüllmaterials in die chemisch aufzutrennenden Speiselösungen einzubringen. Für stabförmige Brennelemente aus Wasserreaktoren oder Schnellbrütern mit Edelstahl- oder Zircaloy-Umhüllung eignen sich vorzugsweise mechanische Zerlegeverfahren, während für die graphithaltigen Brennelemente des Hochtemperaturreaktors in erster Linie eine chemische Entmantelung (Kohlenstoffverbrennung) in Frage kommt. Eine gemeinsame Auflösung von Hüllmaterial und Brennstoff ist in keinem Fall ratsam, da sie - wenn überhaupt - wegen der hohen chemischen Resistenz der Hüllmaterialien nur unter größten Schwierigkeiten und Aufwand gelingt [11], vor allem jedoch wegen der dabei anfallenden großen Abfallmengen abzulehnen ist.

### 3.2 Mechanisches Zerlegen der stabförmigen Brennelemente

Bei der mechanischen Zerlegung werden die 3 bis 5 Meter langen Brennelementstäbe in einer Einzelstab- oder Bündelschere in mehrere Zentimeter lange Abschnitte zerhackt und anschließend der Brennstoff mit siedender  $\text{HNO}_3$  herausgelöst. Die Hülsen aus Edelstahl oder Zircaloy sind in  $\text{HNO}_3$  unlöslich.

Das beste Zerlegeverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß es

1. einen Minimalaufwand an mechanischer Zerlegearbeit für das Brennstabbündel erfordert (d. h. eine Bündelschere sollte einer Einzelstabschere überlegen sein),
2. möglichst wenig Staub oder Sägespäne bei der Freilegung der Schwermetalloxide produziert,
3. eine hohe Zeitstandsfestigkeit der Komponenten bei geringer Wartung und sicherer Betriebsweise gewährleistet.

Am besten bewährt haben sich bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennelementen querschneidende Scheren bzw. Hackscheiben, die fast keine Metallspäne oder -staub als Abfallprodukte produzieren. Die Scherblätter werden mit Kräften von 40 - 80 Tonnen



beaufschlagt. Trenn- und Sägescheiben sind aus diesem Grund weit weniger vorteilhaft und sollten nach Möglichkeit nicht eingesetzt werden.

Die Entwicklung von Einzelstab- und Bündelscheren ist im Rahmen der LWR-Brennelementwiederaufarbeitung weit fortgeschritten. Die Eignung für Edelstahl-umhüllte  $(\text{Th/U})\text{O}_2$ -Brennelemente wurde bei der Wiederaufarbeitung der ersten Core-Ladung aus dem amerikanischen Kernkraftwerk Indian Point-1 in der West Valley-Anlage der Nuclear Fuel Services Inc. unter Beweis gestellt. Im Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente bedarf es deshalb keinesfalls eigener oder zusätzlicher Anstrengungen auf diesem Gebiet.

Während  $\text{UO}_2$ -Brennstoffe in reiner Salpetersäure ohne katalytisch wirksame Zusätze in Lösung gehen, trifft dies für Th/U-Mischoxide oder reines  $\text{ThO}_2$  nicht zu. Hier müssen der Salpetersäure Fluoridionen als Katalysator zugesetzt werden [12].

Während nun die Zircaloy-Hüllrohrmaterialien einem Angriff durch Salpetersäure widerstehen, trifft dies nur noch bedingt zu, wenn ein  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{F}_2$ -Gemisch zum Einsatz gelangt. Zirkonium geht teilweise in Lösung und erschwert den nachfolgenden Trenn- und Reinigungsprozeß. Aus diesem Grunde besteht ein starkes Interesse an einer weitgehend mechanischen Vortrennung des Hüllmaterials vom Schwermetall vor der eigentlichen Säurebehandlung.

Bereits zu Beginn der Kernenergieentwicklung wurden verschiedene Methoden des Aufschneidens oder spanlosen Auftrennens der Metallhülsen ausprobiert. Auch das Herauspressen der Schwermetalloxidpellets aus den Hülsen wurde versucht. Die Erfolge waren wenig befriedigend; weitere Bemühungen unterblieben, da das beschriebene selektive Herauslösen nach dem Zerhacken (engl. Chop and Leach) sich bei reinen  $\text{UO}_2$ -Brennstoffen als überlegen erwies.

Zu beachten ist außerdem, daß feine Zirkoniumspäne pyrophor sind und damit ein Gefährdungspotential darstellen. Schneideoperationen müssen deshalb unter Umständen in einer Inertatmosphäre durchgeführt werden.

Zur Verbesserung des heutigen Kenntnisstandes und der verfügbaren Technik sind die früheren Untersuchungen nochmals einer kritischen Überprüfung zu unterziehen. Zum Teil verfügt man heute über neu-

artige Schneideverfahren, die für eine fortgeschrittene Trenntechnik erfolgversprechend sind; zum anderen müssen gegebenenfalls bereits früher als gangbar erkannte Methoden weiter optimiert werden. Auf jeden Fall muß angestrebt werden, möglichst viel Schwermetalloxid auf trockenem Wege von den Metallhülsen abzutrennen. Fest anhaftende Reste sind durch eine Art Säure-Tauchverfahren abzulösen, ohne daß es dabei zu einer nennenswerten Auflösung des Zirkoniums kommt. Entsprechende Untersuchungen sind bei der KFA-Jülich im Gange.

Zusätzliche Untersuchungen zur thermischen Austreibung von Tritium, Jod und evtl. Krypton-85 aus dem trocken-freigelegten Brenn- und Brutstoff, ähnlich der sog. Voloxidation bei LWR- und SBR-Brennelementen, wurden immer wieder vorgeschlagen. Eine "trockene" Tritiumabtrennung in konzentrierter Form als HT oder HTO würde eine erhebliche Erleichterung bei der Tritiumabfallbehandlung und -beseitigung bedeuten. Die Erfolgsaussichten für eine weitgehende Gasfreisetzung aus dem Kristallgitter der bestrahlten Brenn- und Brutstoffe sind nach dem vorhandenen Kenntnisstand jedoch sehr gering, da keine Gitterumwandlung wie im Falle der Konversion von  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  bei LWR- bzw. SBR-Brennstoffen eintritt. Eine solche geschieht nur bei relativ hohem U:Th-Verhältnis. Gegebenenfalls wären entsprechende Abhängigkeiten zu untersuchen.

### 3.3 Head-End-Behandlung für graphithaltige Brennelemente

Die Wiederaufarbeitung jedweden Brennelementtyps beginnt mit der Freilegung des Brenn- und Brutstoffs, damit eine Auflösung in Säure erfolgen kann. Bei den in Metallhülsen eingeschlossenen Brennstofftabletten gelingt dies heute besonders elegant durch das selektive Herauslösen der oxidischen Schwermetalle mit konz.  $\text{HNO}_3$ , nachdem man die Brennstäbe auf mechanischem Wege in zentimeterlange Abschnitte zerhackt hat. Die Auflösung erfolgt von den freigelegten Stirnflächen aus. Da die aus Zircaloy oder Edelstahl bestehenden Metallhülsen gegen  $\text{HNO}_3$  resistent sind, bleiben sie praktisch ungelöst zurück und können direkt "vermüllt" werden. Die Belastung des eigentlichen chemischen Trenn- und Reini-

gungsprozesses durch Ballaststoffe ist hier vernachlässigbar gering.

Ganz anders sieht die Sache bei den graphithaltigen Brennelementen des HTR aus. Der Brenn- und Brutstoff befindet sich in Form kleiner Kügelchen in einer besonders dichten Umschließung aus mehreren sukzessiven Schichten aus Pyrokohlenstoff und einer SiC-Zwischenschicht. Diese Brennstoffpartikeln sind ihrerseits aus vorwiegend reaktorphysikalischen Gründen in eine Graphit-Moderatormatrix weitgehend homogen eingebettet. Das Kohlenstoff/Schwermetallverhältnis beträgt etwa 20, d. h. in den Wiederaufarbeitungsprozeß wird die etwa 20-fache Gewichtsmenge an Ballaststoff eingetragen, da die besondere Konzeption des Brennelementes eine Vorabtrennung des Moderatorgraphits im oder am Kraftwerk nicht erlaubt. Das oberste Gebot ist aus diesem Grunde, den großen Graphitüberschuß möglichst sofort in der Eingangsstufe des Wiederaufarbeitungsprozesses auf einfache Weise loszuwerden. Eine wichtige Randbedingung dabei ist: Die direkte und indirekte Umweltbelastung bei der Graphitabtrennung und -beseitigung soll möglichst gering gehalten werden.

Zunächst sah es so aus, als wäre diese Forderung leicht einzuhalten, nachdem sich die Verbrennung des gesamten Kohlenstoffs als die erfolgversprechendste Methode herausgeschält hatte [13]. Wirkungsvolle Filteranlagen für radioaktiv kontaminierte Stäube, Aerosole und echte gasförmige Stoffe (z. B. Jod, HTO) konnten erfolgreich erprobt werden. Selbst für die unter Umständen später einmal geforderte  $^{85}\text{Kr}$ -Abtrennung konnte ein brauchbares Verfahren vorgeschlagen und in den technischen Grundzügen erprobt werden [14].

Im Zuge der allgemeinen Verschärfung der Emissionsbegrenzungen tat sich dann jedoch die Problematik der  $^{14}\text{C}$ -Belastung durch die mit diesem relativ langlebigen ( $T_{1/2} = 5736 \text{ a}$ ) Radioisotop kontaminierte große  $\text{CO}_2$ -Abgasmenge auf. Pro 1000 MWe/a ergibt sich eine jährliche  $^{14}\text{C}$ -Freisetzung über das Abgas von etwa 150 Ci. Daraus resultiert eine maximale Strahlenbelastung (Rechenannahme: 150 m hoher Schornstein bei mittlerer Wetterlage) von ca. 0,3 mrem/a für den Ganzkörper und rund 1 mrem/a für die Knochen. Die unvermeidbare Strahlenbelastung eines jeden Menschen durch natürlich vorhandenes  $^{14}\text{C}$  berechnet sich zu 1,6 mrem/a. Sie kommt

im wesentlichen über den Ingestionspfad zustande.

Somit stellt sich für HTR-Brennelement-Wiederaufarbeitungsanlagen ein spezielles Problem: Eine Reduzierung der radiologischen Umweltbelastung im bestimmungsgemäßen Betrieb erscheint zweckmäßig, zumal sie bei einer größeren Anlage Anlaß für eine Genehmigungsaufgabe sein kann, denn man verfügt über ein geeignetes Verfahren, das nach dem Stande von Wissenschaft und Technik in der Lage ist, eine Reduzierung der Strahlenexposition zu erreichen [15].

Zur Bewältigung des Problems bieten sich grundsätzlich drei verschiedene Wege an [16]:

1. Die Produktion von  $^{14}\text{C}$  in den Reaktorbrandelementen wird durch geeignete Maßnahmen gesenkt. Der wichtigste Bildungsmechanismus führt über die Stickstoffverunreinigungen im Reaktorgraphit über eine (n,p)-Reaktion zum  $^{14}\text{C}$ . Die Möglichkeiten zur Senkung der  $\text{N}_2$ -Spurengehalte von derzeit etwa 20 ppm werden von den Fachleuten als wenig aussichtsreich eingeschätzt. Der Beitrag des in den Brennstoffkernen gebildeten  $^{14}\text{C}$  macht nur 3 - 4 % aus und ist gegenüber dem Quellterm Matrixgraphit ohne Belang.
2. Reduzierung der lokalen Strahlendosiswerte durch größere Verdünnung der Abgase, z. B. durch die Erhöhung des Abluftkamins. Ein 200 m hoher Schornstein reduziert gegenüber der Schornsteinhöhe von 150 m die örtliche Strahlenbelastung auf etwa die Hälfte. Für eine Gesamtwertung darf jedoch nicht nur die Individualdosis herangezogen werden, auch die Kollektivdosis spielt dabei eine wichtige Rolle und sie wird durch die Erhöhung des Abluftkamins weit weniger stark erniedrigt.
3. Rückhaltung des gebildeten  $^{14}\text{C}$  bei der Wiederaufarbeitung und geordnete Ablagerung als schwachradioaktiver Abfall.

Vom Prinzip her am günstigsten wäre eine gezielte Vorabtrennung des mit  $^{14}\text{C}$  kontaminierten Matrixgraphits auf trocken-mechanischem Wege, weil sich auf diese Weise die einfachste Abfallkonditionierung erzielen ließe. Dieser Weg besitzt zwar nach wie vor eine gewisse

Attraktivität, trotzdem bleibt es wohl bei dem heutigen Referenzverfahren der Graphitverbrennung als Mittel zur Schwermetall-Kohlenstofftrennung. Eine allfällige  $^{14}\text{C}$ -Rückhaltung hat dann über die Absorption des Kohlendioxids aus dem Abgas und Fixierung als  $\text{CaCO}_3$  zu geschehen.

### 3.3.1 Brechen und Mahlen der Brennelemente

Von den drei für eine Brennelementzerkleinerung infrage kommenden Methoden:

- Thermisch,
- Chemisch,
- Mechanisch,

hat sich nur letztere als brauchbar erwiesen.

In der graphischen Darstellung sind die verschiedenen denkbaren Head-End-Alternativen dargestellt. Bei den meisten Vorschlägen erbrachten die experimentellen Untersuchungen unbefriedigende Ergebnisse. In einem über 17-jährigen F&E-Programm bestätigte sich die schon im Jahre 1970 getroffene Vorentscheidung zugunsten des sog. Grind-Burn-Leach-Prozesses als richtig [17].

Als einzige noch erfolgversprechende Back-up Lösung kommt die erst vor kurzem in groben Zügen entwickelte mechanische Schäl-Abbürstmethode ganzer Brennelementkugeln in Frage. Sie gestattet eine bis zu 90 %-ige "trockene" Vorabtrennung des Matrixgraphits. Daran würde sich je nach Zweckmäßigkeit entweder eine Grind-Leach- oder eine Burn-Leach-Behandlung anschließen. Bevor eine belastbare Aussage zu diesem Vorschlag gemacht werden kann, bedarf es noch zusätzlicher kalter, aber vor allem umfangreicher heißer Versuche [18]. Vergleichbares gilt für die mechanische Desintegration der Brennelementkugeln durch eine Hochdruck-Wasserstrahlbehandlung. Auch hier gibt es zwar interessante und erfolgreiche Ansätze, aber ein Einsatz im heißen technischen Maßstab wäre erst noch zu demonstrieren [19].

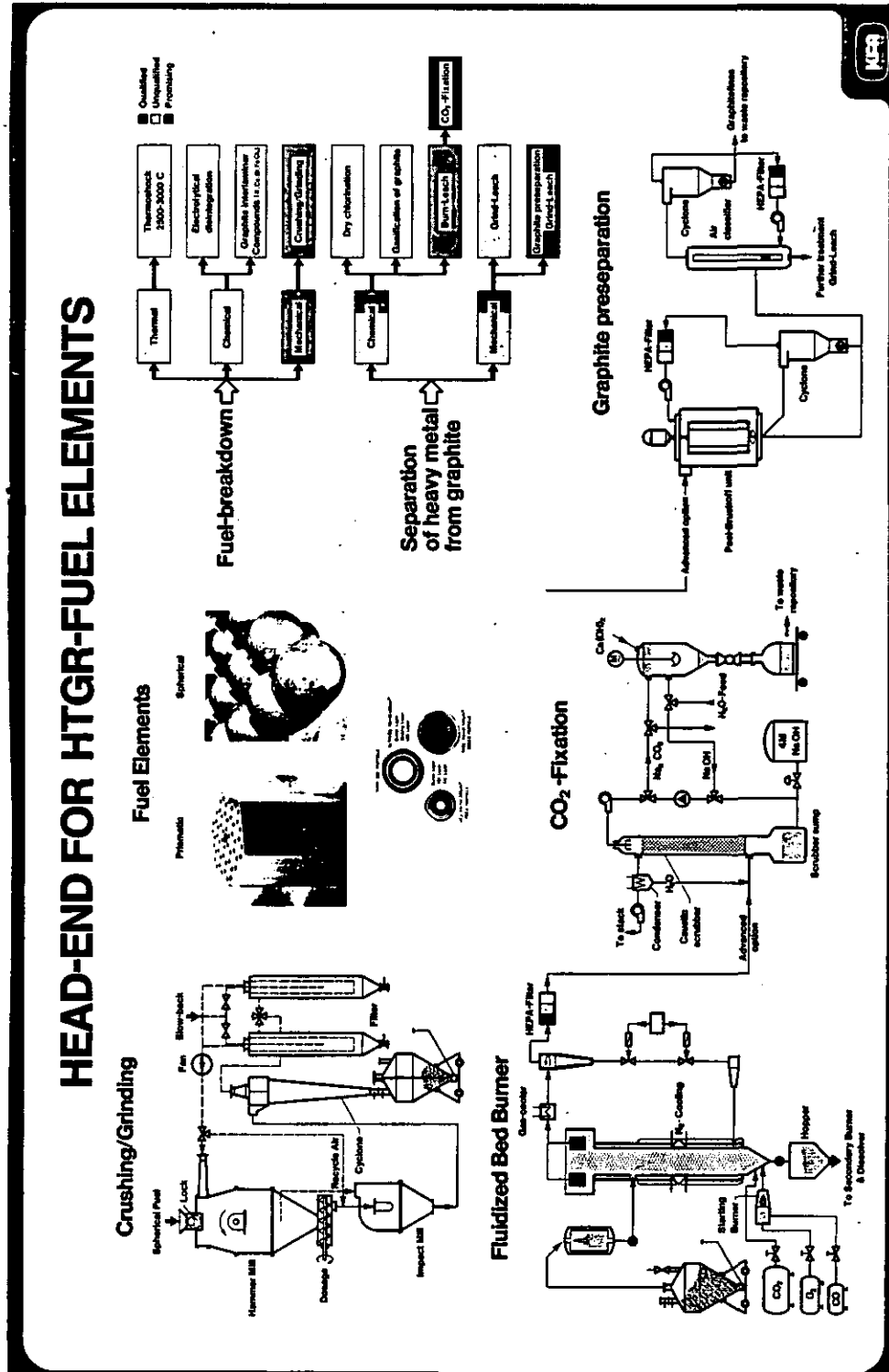


Abb. 1: Head-End-Alternativen für HTR-Brennelemente

Die Thermoschockmethode bringt die Brennelemente nach einer längeren Wärmebehandlung bei 2500 - 3000°C zum Zerfallen. Die Schwermetallkerne reagieren mit dem Kohlenstoff der Matrix und Umhüllungen zu löslichen Carbiden. Anschließend war daran gedacht, eine trockene Chloridverflüchtigung vorzunehmen. Das Verfahren scheiterte an der äußerst aufwendigen Verfahrenstechnik und an schwer zu beherrschenden Material- und Korrosionsproblemen. Außerdem waren die erzielbaren Uran- und Thoriumausbeuten unbefriedigend [20].

Große Hoffnungen wurden lange Zeit auf eine chemische Zerlegung der Brennelemente gelegt. Grundsätzlich bieten sich dafür einerseits die elektrolytische Zerlegung in einem starken Säureelektrolyten oder die trockene Einwirkung der Alkalimetalle Kalium und Cäsium bzw. Brom und  $\text{FeCl}_3$  an. In allen Fällen bilden sich sog. Graphiteinlagerungsverbindungen, die zu einer starken Aufweitung des Graphitschichtgitters und damit zur Zerstörung des Kristallverbandes führen [21].

Obgleich die Methode im Laboreinsatz überzeugend funktioniert, versagt sie für eine technische Anwendung. Die Reaktionsumsätze sind langsam und meist unvollständig, die Reaktionsausbeuten schlecht. Die erforderliche Verfahrenstechnik ist ziemlich aufwendig, kompliziert und im Betrieb teilweise gefährlich. Der Anfall an schwierig zu beseitigendem Sekundärwaste sowie starke Korrosionserscheinungen stellen weitere Nachteile dar.

Das mechanische Zerschlagen der Brennelementblöcke bzw. das Mahlen der vorzerkleinerten Bruchstücke und ganzer Brennelementkugeln hat sich unter Einsatz bewährter Komponenten als durchführbar erwiesen. Die für eine Weiterbehandlung gewünschten Produkte lassen sich spezifikationsgerecht herstellen.

Forschungs- und Entwicklungsarbeit im eigentlichen Sinne braucht hier nicht mehr geleistet zu werden. Die vorhandenen Erkenntnisse reichen für eine Umsetzung in industriell-technische Dimensionen aus.

### 3.3.2 Trennung des Schwermetalls vom Matrixgraphit und Kohlenstoff

Für diesen Zweck werden wiederum mehrere Alternativen in Betracht gezogen:

1. Brechen und Mahlen der Brennelemente mit nachfolgender Hochtemperaturchlorierung.
2. Brechen und Mahlen der Brennelemente mit anschließender Säurelaugung des gesamten Mahlgutes.  
Ein fortgeschrittener Verfahrensvorschlag beabsichtigt eine weitgehende Vorabtrennung des Matrixgraphits auf trocken-mechanischem Wege.
3. Verbrennen des Graphits in einem Schacht- oder Wirbelschichtofen nach einer entsprechenden Vorbehandlung (Brechen, Mahlen). Der resultierende Rückstand bedarf je nach Brennelementkonzept (BISO- oder TRISO-Beschichtung; HEU oder LEU-Brenn- und Brutstoff) einer Nachbehandlung oder kann direkt in Säure aufgelöst werden. Eine fortgeschrittene Version sieht die absorptive  $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus dem Abgas vor, um die radiologische Umweltbelastung durch emittiertes C-14 drastisch zu verringern.
4. Vergasung des Graphitmatrix-Kohlenstoffs mit Wasserdampf oder Wasserstoffgas. Die Vergasungsprodukte  $\text{CO}$  oder  $\text{CH}_4$  werden gespalten und der resultierende feste Ruß kompaktiert und endgelagert. Die Schwermetalle werden aus dem Vergasungsrückstandsprodukt ausgelaugt und weiterbehandelt.

### 3.3.3 Chlorierung als Head-End-Stufe zur Wiederaufarbeitung graphithaltiger Brennelemente

Die Mahlung und Chlorierung von Brennelementen aus Hochtemperaturreaktoren wurde anfangs der 70er Jahre vom Institut für Chemische



Technologie der KFA in Zusammenarbeit mit der Vereinigte Aluminium Werke AG, Bonn, als Head-End-Stufe fortentwickelt, nachdem sich gezeigt hatte, daß eine chlorierende Wiederaufarbeitung nicht zum Erfolg führen würde [22].

Die kugelförmigen Brennelemente werden in einer aus Hammermühle und Schlagscheibenmühle bestehenden Mahlanlage zerkleinert. Ein Umluftstrom sorgt für den Austrag des Feinkorns. Das Mahlprodukt wird kontinuierlich in einen Festbett-Chlorierungsreaktor aus Quarzkeramik gefördert und bei 1000 bis 1200°C mit Chlor umgesetzt. Dabei verflüchtigen sich die Chloride des Urans, Thoriums und einiger Spaltprodukte.

Sie werden im Desublimator schneeförmig abgeschieden und nach dem Lösen in Wasser naßchemisch weiterverarbeitet. Das im Überschuß angewandte Chlor kann rezykliert werden.  $\text{SiCl}_4$  aus der Chlorierung der SiC-Beschichtungen kann durch Rektifikation des verflüssigten Chlors abgetrennt werden. Die diesbezüglichen Versuche sind bisher nur im Labormaßstab durchgeführt worden.

Die technische Entwicklung der Mahlung und Chlorierung konnte seinerzeit mit einer kalt betriebenen Versuchsanlage mit einem Tagesdurchsatz von 1 kg Schwermetall weitgehend abgeschlossen werden. Allerdings zeigte sich, daß zu einer Optimierung der Betriebsbedingungen noch weitere Arbeiten notwendig sind, insbesondere im Hinblick auf einen fernbedienten Einsatz in heißen Zellen. Eine Anlagenvergrößerung auf einen halbertechnischen Maßstab mit einer Kapazität von etwa 20 kg Schwermetall pro Tag entsprechend dem Brennelementeausstoß von 1000 MW installierter Kraftwerksleistung ist nach einem im Jahre 1971 angefertigten Vorentwurf ohne wesentliche Probleme mit den gleichen Konstruktionsmerkmalen möglich. Eine weitere Vergrößerung des Chlorierungsofens bereitet von der Kritikalität her einige Probleme [22].

Trotz dieser insgesamt günstigen Bewertung, vor allem im Hinblick darauf, daß hier das  $^{14}\text{C}$  quantitativ im ausschlorierten Graphit zurückgehalten wird und direkt als fester Abfall endgelagert werden kann, dürfte diese Methode gegenüber dem Verbrennungs-Head-End kaum konkurrieren können. Die auftretenden Korrosions- und Werkstoffprobleme sind nur äußerst schwer zu meistern und damit wird auch der erforderliche apparative Aufwand entsprechend

hoch. Es ist schwer abzuschätzen, ob das Verfahren in Heißen Zellen sicherheitstechnisch in den Griff zu bekommen ist. Der erforderliche Entwicklungsaufwand würde viel Zeit und Geld erfordern.

#### 3.3.4 Mahlen der Brennelemente und Auslaugen des Schwermetalls mit Säure

Anfang der 60er Jahre wurden in den USA und in England Versuche mit dem Ziel durchgeführt, die Schwermetalle Uran und Thorium aus den gemahlenen Brennelementen durch direktes Herauslösen mit konz. Salpetersäure vom großen Graphitüberschuß abzutrennen. Das Mahlen der Brennelemente und das gleichzeitige Aufbrechen der Brennstoffpartikelbeschichtungen gelingt mit der gleichen apparativen Technik wie bei der trockenen Chlorierung beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Mahlung von HTR-Brennelementen zum gewünschten Kornspektrum führt [23].

Die Auslaugung mit konz.  $\text{HNO}_3$  verlief hingegen völlig unbefriedigend. Der Lösevorgang für Thorium und Uran verläuft ziemlich langsam und ist meistens unvollständig, auch in Gegenwart katalysierender Fluoridionen.

Zusätzliche Schwermetallverluste treten infolge von Adsorptionsvorgängen an der großen Graphitoberfläche auf. Sie können bis zu 3 % ausmachen [24].

Eine weitere Schwierigkeit erwächst durch die chemische Reaktion der  $\text{HNO}_3$  mit dem Graphit. Es gehen nennenswerte Mengen Kohlenstoff in Lösung, wobei etwa 80 % zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Die restlichen 20 % bleiben als Huminsäuren in Lösung und diese können den weiteren chemischen Trennungsvorgang erheblich stören. Zum einen komplexieren sie vierwertiges Th und Pu und führen damit zu Produktverlusten, zum anderen verlängern sie die Absetzzeiten in den Extraktionsmaschinen erheblich. Sie begünstigen außerdem ein Schäumen der Lösungen und erschweren somit Filtrations- und Extraktionsabläufe [25]. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurde bereits früher eine Zerstörung der Huminsäureverbindungen durch Kochen mit einer Permanganatlösung vorgeschlagen. Die er-

zielten Ergebnisse befriedigten jedoch nur teilweise. Weitere experimentelle Untersuchungen wären dringend vonnöten, sofern diese Vorgehensweise ausgewählt werden sollte.

Insgesamt betrachtet erweist sich das sog. Grind-Leach-Verfahren als unbrauchbar. Neben den genannten Nachteilen kommt noch das Problem der Handhabung der bei einer Salpetersäureauslaugung anfallenden großen Graphitschlamm-Mengen hinzu, die für eine Endlagerung konditioniert werden müßten.

Das Interesse an dem Grind-Leach-Verfahren wurde durch die bereits erwähnte  $^{14}\text{C}$ -Problematik erneut erweckt. Wenn es gelänge, den überwiegenden Teil des Matrixgraphits auf trocken-mechanischem Wege zu entfernen, können unter Umständen mit dem Restanteil die erwähnten Nachteile in Kauf genommen werden, da sie entsprechend reduziert auftreten.

Zu diesem Zwecke wurde eine neuartige kombinierte Schäl-Bürst-Brech-Aufbereitung entwickelt und erprobt. Erste Bearbeitungsstufe ist das Kugelschälen, wobei die etwa 0,6 cm dicke brennstofffreie Zone in einer bewährten Kugelschälvorrichtung abgetrennt und der anfallende Graphit (rund 80 g von insgesamt 200 g) direkt der Graphitverfestigung zugeführt wird. Als zweite Zerkleinerungsstufe folgt dann ein Aufbürsten der verbleibenden Innenkugel. Eine rotierende Rundbürste zerlegt die aufgedrückte Brennelementkugel in kleine Bestandteile.

Aufgrund der unterschiedlichen Härtegrade von Graphit und Partikelbeschichtung, insbesondere der sehr harten  $\text{SiC}$ -Schicht, streichen die Enden der Stahlborsten über die Bearbeitungsfläche, wodurch sie feinen Graphitstaub abritzen. Die harten Partikeln werden von den Stahlborsten "umfahren" und schließlich aus der Graphitmatrix herausgebrochen. Das Bürstgut aus Graphitstaub (Korngröße  $< 60 \mu\text{m}$ ) und freigelegten Brennstoffpartikeln wird pneumatisch über einen Hochleistungszyklon mit aufgesetzten Metallfilterkerzen abgeschieden und in einem Vertikalsichter voneinander getrennt. Der jetzt noch verbleibende unaufgebürstete Kugelrest und die beschichteten Partikeln (sie enthalten einen Restkohlenstoffanteil  $\leq 10 \%$ ) werden einer Kombination aus Backenbrecher und Walzenmühle zugeführt. Das feine Mahlgut wird schließlich entweder direkt mit  $\text{HNO}_3$  ausgelaugt oder aber einer

Kohlenstoffnachverbrennung unterworfen [18].

Bevor ein abschließendes Urteil über die Brauchbarkeit und Leistungsfähigkeit dieser Vorgehensweise abgegeben werden kann, bedarf es noch umfassender Detailuntersuchungen. Diese haben sich zuallererst mit dem Verhalten hochabgebrannter Brennelemente zu befassen, weiterhin sind die Standzeit und der Metallabrieb der Bürsten sowie die Stoffumsätze, -ausbeuten und -verluste zu untersuchen. Ebenso bedarf die Weiterverarbeitung der Produkte, insbesondere des Restanteils an Graphit, der Partikelbeschichtungen und der Schwermetallkerne, einer Verfahrensoptimierung.

### 3.3.5 Die Verbrennung des Brennelement-Graphits

Die Wirbelschichtverbrennung des Matrixgraphits nach dem von der KFA entwickelten Verfahren erfolgt kontinuierlich in einer Gas-Feststoffwirbelschicht. Auf dem bei der großtechnischen Verbrennung von Feststoffen in der Wirbelschicht allgemein üblichen inerten Trägerstoff wird mit Rücksicht auf zusätzlich notwendige Verfahrensschritte, wie Trennung von Träger- und Brennstoff, Trägerstoffrückführung u.a., im Hinblick auf eine maximale Kernbrennstoffausbeute verzichtet. Die Medien der Verbrennungswirbelschicht ergeben sich somit aus dem Gekörn gemahlener Brennelemente, dem Anströmgemisch sowie dem Reaktionsgemisch, also dem Abgas. Wegen der hohen Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffgeköorns mit  $O_2$  im Temperaturbereich oberhalb  $750^\circ C$  gehen die allgemeinen Vorteile der Wirbelschichtverbrennung wie leichte Temperaturführung, gute Wärmeübertragungsverhältnisse bei annähernd isothermer Reaktion auch bei Zumischen von Inertgasen wie  $N_2$  oder  $CO_2$  in das Anströmgas nicht verloren. Durch das Mischungsverhältnis zwischen  $O_2$  und Inertgas kann die Anströmgeschwindigkeit der Wirbelschicht und damit die mittlere Größe des Gleichgewichtskorns bei gleichem C-Umsatz beeinflusst werden.

Bei einem Einpartikelkonzept gelingt es, die Kernbrennstoffpartikeln zur Sedimentation am Wirbelschichtboden zu veranlassen. Die sich dort bildende Partikelschüttung bewirkt einerseits die für Gas-Feststoffwirbelschichten geforderte sehr gleichmäßige

Anströmung der Wirbelschicht, andererseits wird durch das Sedimentieren die Wirbelung der Partikeln und damit die nachteilige Erosion der Reaktorwandung während des Verbrennungsbetriebs unterdrückt. Die sich am Boden des Reaktors ansammelnden Kernbrennstoffpartikeln sind außerdem stets dem frischen Reaktionsgas ausgesetzt, so daß auch die reaktionsträgere Pyrokohlenstoffbeschichtung im Wirbelschichtreaktor weitgehend verbrannt wird. Es genügt also ein einstufiger Verbrennungsprozeß [26].

Für das Einpartikelkonzept des THTR-Kernbrennstoffs (U/Th-Mischoxid) kann die Wirbelschichtverbrennung stationär betrieben werden. Das gleiche wird für LEU- $\text{UO}_2$ -TRISO-Partikeln erhofft. Voraussetzung dafür ist, daß die SiC-Beschichtungen bei der Zerkleinerung der Brennelemente und der anschließenden Graphitverbrennung weitgehend intakt bleiben: Im anderen Falle ist mit einer Umsetzung der  $\text{UO}_2$ -Partikelkerne in feines  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Pulver zu rechnen, dessen Verhalten in einer Wirbelschichtverbrennung noch genauer studiert werden muß. Grundsätzlich wird auch hier eine kontinuierliche Betriebsweise angestrebt. Nach vorläufigen Versuchsergebnissen muß ein Teil des aus dem Ofen ausgetragenen und an den Sintermetallfiltern bzw. in einem Zyklon abgeschiedenen  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Feinstaubanteils separat aus der Verbrennungsanlage abgezogen werden. Der Hauptanteil des Verbrennungsrückstandes wird wie üblich am Boden des Wirbelschichtofens abgezogen [27].

Für ein Abbrand/Brutpartikelsystem mit seinen spezifisch leichten Abbrand (TRISO)-Partikeln ist eine zyklische Fahrweise mit entsprechendem nicht stationären C-Umsatz geboten. Zweckmäßige Zykluszeiten von 24 oder 48 Stunden stehen zur Diskussion. Die Abbrandpartikeln mit ihrer spezifischen mittleren Dichte von  $2,7 \text{ g/cm}^3$  gegenüber  $1,7 \text{ g/cm}^3$  von Graphitgekörn, treten teilweise in die Wirbelschicht über und bilden somit nicht eine so ideale Anströmschüttung wie reine  $\text{ThO}_2$ -Brutpartikeln mit BISO-Beschichtung bzw. BISO-U/Th-Mischoxidpartikeln. Der Abzug der Abbrandpartikeln erfordert das Herabsetzen der Anströmgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Verminderung der mittleren Korngröße des Gleichgewichtskorns, was wegen des Zusammenhangs mit der zur Wärmeabfuhr erforderlichen expandierenden Wirbelschicht nur durch einen zyklischen C-Umsatz möglich ist. Während der Abzugsphase der Abbrandpartikeln beträgt der C-Umsatz nur ca. 20 % des

zwischenzeitlich stationären Wertes.

Die Brennelemente dürfen für die Beschickung des Wirbelschichtreaktors mit Rücksicht auf die Bruchrate der Kernbrennstoffpartikeln nicht beliebig zerkleinert werden. Eine mittlere Korngröße von 2 mm hat sich als optimal herausgestellt. Da andererseits bei bestrahlten, reinen  $\text{UO}_2$ -TRISO-Partikeln auch bei der schonensten Zerkleinerung in einem Backenbrecher oder einer Hammermühle mit Bruchraten um 10 oder mehr Prozent zu rechnen ist, kann es sich als zweckmäßig erweisen, von vornherein eine so starke Aufmahlung vorzunehmen, daß alle Partikeln aufgebrochen werden. Auf diese Weise erspart man sich das nachträgliche Aufbrechen der bis auf die SiC-Schicht abgebrannten Partikeln für eine nachfolgende Sekundär-(Nach-)verbrennung der inneren PyC-Pufferschichten [28].

Bei der Einstufenverbrennung kann sich eine verstärkt auftretende Verflüchtigung "halbflüchtiger" Spaltelemente, wie beispielsweise Ru, Cs, Re, Mo, Tc, etc., als eine Schwierigkeit herausstellen. Diese ins Abgas gelangenden Nuklide können sich an kälteren Abgasleitungen bzw. in dem Abscheidezyklon und den Staubrezyklierungsleitungen abscheiden und damit zu erheblichen Betriebsschwerungen führen. Hier bedarf es noch einer ausgedehnten experimentellen Untersuchung mit unbestrahlten aber vor allem mit bestrahlten Brennelementen. Derartige Versuche sind im Rahmen des in dem Zeitraum 1983-1986 laufenden Arbeitsprogramms der KFA-Jülich vorgesehen.

Die Technik des Zerkleinerns der Brennelemente auf Korngrößen mit und ohne Aufbrechen der Partikeln ist genügend weit entwickelt.

Gegenüber früheren Annahmen aus Versuchen mit kleineren Wirbelschichtreaktoren zeigte sich bei dem Großversuch mit der GAC-Pilotanlage, daß eine kontinuierliche stabile Wirbelschichtverbrennung über längere Zeiträume nur mit Feinstaubrückführung bei gleichzeitiger Feedeinspeisung möglich ist. Die erforderlichen Betriebstemperaturen liegen deutlich höher als bisher angestrebt:  $950^\circ\text{C}$  anstatt  $850^\circ\text{C}$ . Bis zu 80 % der eingesetzten Kohlenstoffmenge muß als rückgeführter Feinstaub verbrannt werden, da das primär eingespeiste Gekörn größtenteils sehr schnell als Feinstaub mit dem Abgas ausgetragen wird [29].

Da stabilere Verbrennungsverhältnisse bei geringeren Feinstaub-rückführungsmengen als 80 % (anzustreben sind ca. 50 %) erzielt werden können, müssen entsprechende Optimierungsversuche durchgeführt werden. Wichtig ist auch zu untersuchen, ob sich nicht doch noch Wege finden lassen, die mittleren Betriebstemperaturen in der Wirbelschicht zu senken. Dies wäre insbesondere im Hinblick auf eine Verminderung der Spaltprodukt-Verflüchtigung von großer Bedeutung.

Besondere Aufmerksamkeit bezüglich weiterer F&E-Arbeiten erfordert die zweckmäßige Abtrennung der SiC-Schalen vor oder nach der Brennstoffauflösung in Salpetersäure. Hierzu bedarf es noch einiger abschließender Untersuchungen [30].

#### CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Verbrennungsabgas

Eine weitgehend quantitative Abtrennung des mit <sup>14</sup>C kontaminierten CO<sub>2</sub> aus dem Verbrennungsabgas des Wirbelschichtofens durch Absorption in Kalkmilch läßt sich mit heute bekannter Verfahrenstechnik realisieren. Die wichtigsten Einzelfragen wie Rührkessel-form, Begasungsart, Feststoffkonzentration in der Kalkmilch, Umsatzraten, Sedimentationseigenschaften des Produktes und Prozeßführung, konnten mit simulierten Versuchsläufen zufriedenstellend beantwortet werden. Sie reichen als Grundlage für die Planung einer Pilotanlage aus [16].

Eine noch nicht abschließend beantwortbare Frage ist das Verhalten des radioaktiven Krypton-85 bei der CO<sub>2</sub>-Verfestigung. Wird es nicht vor dem Carbonisierungsprozeß aus dem Abgas entfernt, erfolgt ein beträchtlicher adsorptiver Einbau in das wasserhaltige Kalziumkarbonat. Ein auf ungefähr 20 % Restwassergehalt getrocknetes Produkt weist eine Gesamtradioaktivität von 1,0 Ci/m<sup>3</sup> auf. Davon stammen nur 0,1 Ci/m<sup>3</sup> vom <sup>14</sup>C, während 0,9 Ci/m<sup>3</sup> von den eingeschlossenen <sup>85</sup>Kr herrühren. Problematisch ist dabei weniger die Radioaktivitätskonzentration als vielmehr der Umstand, daß das Produkt langsam ausgast und dadurch zu einer ständigen leichten Kontamination der Lagerumgebung führt. Eine eingehende Untersuchung über das Verhalten des Krypton während der Kalziumkarbonatfällung bzw. während des Trocknungs- und Lagerungsvorgangs sind daher vonnöten [31].

### 3.3.6 Vergasung des Brennelementgraphits

Die grundsätzliche technische Machbarkeit der Verbrennung der mechanisch zerkleinerten Brennelemente in der Wirbelschicht und auch - wenn überhaupt notwendig - die Rückhaltung und Verfestigung des mit  $^{14}\text{C}$  kontaminierten  $\text{CO}_2$ -Abgases, stehen außer Zweifel. Insofern ist die Wahl der "Grind-Burn-Leach"-Methode als Referenzverfahren nachdrücklich zu unterstützen. Andererseits sollte nicht versäumt werden, alternative Methoden einer gründlichen Prüfung auf ihre Eignung zu unterziehen, damit letztlich eine objektive Festlegung auf das optimale Verfahren erfolgen kann.

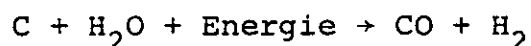
Unter diesem Gesichtspunkt wurden Versuche zur Vergasung des Graphitmatrix-Kohlenstoffs anstelle der Verbrennung aufgegriffen [32]. Die direkte thermische Spaltung von Kohlendioxid in seine Bestandteile verbietet sich aus energetischen Gründen. Hingegen ist die pyrolytische Zersetzung der Vergasungsprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  realisierbar, da diese Kohlenstoffverbindungen relativ niedrige Bindungsenergien aufweisen. Der bei einer thermischen Spaltung resultierende feste Kohlenstoff wird kompaktiert und endgelagert. Eine Rezyklierung des Kohlenstoffs in Form einer Wiederverwendung wäre vom Prinzip her die eleganteste Lösung. Leider ist die anfallende Rußform als Ausgangsprodukt für die Brennelementfertigung unbrauchbar. Prinzipiell ließe sich das bei einer Wasserstoffvergasung anfallende Methan als Beschichtungsgas für die Herstellung der Brennstoffpartikeln (Coated Particles) einsetzen, aber erstens macht die dafür benötigte Menge nur wenige Prozent des Gesamtanfalls aus und zweitens ist die Handhabung dieses schwach kontaminierten Gases viel zu kostspielig.

Die Kohlenstoffvergasung spielt heute in der modernen Kohletechnologie eine wichtige Rolle. Die dort gewonnenen Erfahrungen könnten nutzbringend für die Head-End-Behandlung bei der Wiederaufarbeitung eingesetzt werden. Zur Graphitvergasung bieten sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten an:

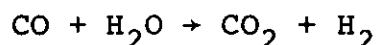


### 1. Einsatz eines Wasserdampf- oder Wasserdampf-Wasserstoff-gemisches

Es handelt sich hier um den großtechnisch bewährten Prozeß der Wasserdampfvergasung, wobei gemäß der Gleichung



entstehen. Die Wärmetönung hängt von der Art des eingesetzten Kohlenstoffs ab. Das entstehende CO setzt sich zum Teil mit Wasserdampf unter Bildung von  $\text{CO}_2$  um:



Bei hohen Temperaturen ist das Gleichgewicht (sog. Boudouard-Beziehung) aber weitgehend nach links verschoben. Da diese Reaktion ohne Volumenänderung verläuft, bleibt die Gleichgewichtskonstante dieselbe, wenn man statt der Konzentration die Drücke einsetzt. Bei  $830^\circ\text{C}$  sind gleiche Mengen der vier Reaktionsteilnehmer nebeneinander beständig. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

Die Bildung einer gewissen Menge  $\text{CO}_2$  im Reaktionsgas ist jedoch nicht zu vermeiden. Auch geringere Mengen Methan,  $\text{CH}_4$ , werden gebildet. Im Interesse hoher CO-Ausbeuten läßt man den Prozeß bei möglichst niedrigem Druck ablaufen; andererseits erleidet man dadurch langsamere Reaktionsumsätze. Aus all diesen Gründen kommt der Art der Prozeßführung eine entscheidende Bedeutung zu. Eine hundertprozentige Kohlenmonoxidspaltung ist nicht möglich. Man muß je nach gewünschter CO-Ausbeute bzw. Spaltungsausbeute eine oder mehrere Spaltungsstufen einsetzen. Einstufige Zersetzung liefert 50 % Kohlenstoffausbeute, mit einer dreistufigen Spaltkaskade fallen insgesamt 14 % als  $\text{CO}_2$ -Gas an. Dieses ist selbstverständlich mit einem äquivalenten Anteil  $^{14}\text{C}$  kontaminiert.

Dieser Weg ist folglich wenig attraktiv. Prinzipiell böte sich zwar noch eine weitere Möglichkeit der Methanisierung des  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gemischs an. Daraus läßt sich dann der Kohlenstoff über eine Kohlenwasserstoffpyrolyse abscheiden. Die Gangbarkeit dieses Verfahrensweges ist aber noch nicht gesichert. Er ist ohne Zweifel aufwendig und erscheint deshalb wenig aussichtsreich.

## 2. Einsatz von Wasserstoffgas als Vergasungsmittel

Die Wasserstoffvergasung von Graphit liefert als Zielprodukt Methan in guter Ausbeute. Als Reaktionsapparat eignet sich wie bei der vorhergehenden Methode besonders gut ein Wirbelschichtofen. Im Gegensatz zur Kohlenmonoxidvergasung laufen hier die chemischen Umsetzungen nur bei sehr hohen Drücken ab. Sie liegen bei mindestens 100 bar und erfordern Temperaturen von 1000 bis 1200°C. Zufriedenstellende Reaktionsumsätze erreicht man durch katalytische Zusätze zum Reaktionsgut, beispielsweise erhöht ein 1 %iger Fe-Zusatz die Reaktionsrate um das hundert- bis tausendfache.

Physikalisch besteht die Möglichkeit, das Methan in einem Röhrenspaltofen direkt durch thermische Spaltung in seine Komponenten zu zerlegen.

Die technische Realisierung stößt jedoch wegen der Reaktionsträgheit auf Schwierigkeiten. Weit bessere Ergebnisse lassen sich über den Umweg der Acetylenherstellung aus  $\text{CH}_4$  im Lichtbogenofen und dessen thermische Spaltung erzielen. Hier handelt es sich um größtenteils bereits im industriellen Maßstab erprobte Verfahrenswesen.

Der aufgezeigte Kohlenwasserstoffpfad verspricht - wenn überhaupt - als einziger eine technisch gangbare Alternative zur Wirbelschichtverbrennung. Die Volumenverminderung des anfallenden schwachradioaktiven Abfalls beläuft sich gegenüber dem "klassischen" Verbrennungspfad mit  $\text{CaCO}_3$ -Fixierung auf etwa ein Drittel. Dieser Nutzen dürfte allerdings kaum den weit höheren technischen Aufwand gegenüber der Wirbelbettverbrennungsalternative aufwiegen, zumal sicherheitstechnische Gesichtspunkte des Heißzellenbetriebes die Vergasungsmethoden prinzipiell mit starken Nachteilen belasten.

## 4. AUFLÖSUNG DER KERNBRENN- UND BRUTSTOFFE

Die Auflösung thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutstoffe ist durch einige Besonderheiten gekennzeichnet. Man hat dabei zwischen carbidischem und oxidischem Material zu unterscheiden, die deutliche Unterschiede beim Lösevorgang zeigen. Metallisches Thorium kann

außer Betracht bleiben, da es wohl kaum in Brennelementen eingesetzt werden dürfte. Eine vage Einsatzmöglichkeit besteht im Brutmantel eines Schnellen Brütters.

Die bestgeeignetste Form ist das Oxid,  $\text{ThO}_2$ . Es stellt eine stabile Keramik dar, die bis nahe zum Schmelzpunkt von  $3370^\circ\text{C}$  kaum eine Veränderung in ihrer Stabilität zeigt. Das  $\text{ThO}_2$ -Gitter weist für  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  echte Löslichkeit über den gesamten Mischungsbereich von 0 bis 100 %  $\text{ThO}_2$  auf. Dies bedeutet andererseits, daß das  $\text{ThO}_2$ -Kristallgitter bestimmend für das Auflöserverhalten in Salpetersäure oder jedem anderen Lösereagenz wirkt. Im Gegensatz zu  $\text{UO}_2$  ist  $\text{ThO}_2$  in reiner Salpetersäure praktisch unlöslich. Es löst sich hingegen relativ schnell auf, wenn der  $\text{HNO}_3$  geringe Mengen Fluorid-Katalysator zugesetzt wird. Ähnliches gilt auch für das Thoriummetall.

Ganz anders ist das Verhalten von reinem  $\text{ThC}_2$  oder dem ebenfalls in lückenloser Mischreihe bildenden Th/U-Dicarbide,  $(\text{Th,U})\text{C}_2$ . Ebenso wie reines  $\text{UC}_2$  hydrolysieren  $\text{ThC}_2$  bzw.  $(\text{Th,U})\text{C}_2$  mit Wasser oder feuchter Luft ziemlich rasch unter Bildung von Oxidhydraten, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen, Kohlendioxid und anderen Reaktionsprodukten. Wegen dieser Reaktionsfreudigkeit müssen carbidische Brennstoffe sorgfältig gegen Feuchtigkeitseinfluß geschützt werden.

#### 4.1 Auflösung carbidischer Brenn- und Brutstoffe

Die direkte Auflösung von  $\text{ThC}_2$  oder  $(\text{Th,U})\text{C}_2$  in Salpetersäure gelingt ohne Verwendung von Fluoridionen als Katalysator. Diesem Vorteil steht der entscheidende Nachteil der Bildung größerer Anteile von Oxalsäure, Mellithsäure und einiger anderer, noch nicht eindeutig identifizierter organischer Kohlenstoffverbindungen gegenüber. Bei der Weiterverarbeitung können diese Substanzen zu erheblichen Prozeßstörungen, vor allem bei der Solventextraktion, führen (Schäumen der Lösungen, Verhinderung der Rückextraktion). Eine oxidative Zerstörung dieser Substanzen mit Ozon oder Permanganat scheint prinzipiell aussichtsreich zu sein; entsprechende vertiefte Untersuchungen sind allerdings vonnöten, bevor Abschließendes gesagt werden kann [33].

Um allen Unannehmlichkeiten aus dem Wege zu gehen, zieht man es heute im allgemeinen vor, die Carbide durch Oxidation in die Oxide umzuwandeln. In der Verbrennungs-Head-End Stufe der HTR-Brennelementwiederaufarbeitung erfolgt eine solche Oxidation teilweise zwangsläufig. Bei der Oxidation von Mischcarbiden in Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen oberhalb  $600^{\circ}\text{C}$  ist zu beachten, daß eine Entmischung der Oxidphasen eintritt. Durch diesen Effekt kann sich ein lösliches Mischoxid (z. B.  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ ) in eine lösliche und eine unlösliche Phase segregieren [34]. Ähnliche Vorgänge sind auch bei Mischcarbiden von  $(\text{Th},\text{U})\text{C}_2$  und  $(\text{Th},\text{Pu})\text{C}_2$  zu vermuten, allerdings würden sich hier die unlöslichen Mischoxide  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$  bzw.  $(\text{Th},\text{Pu})\text{O}_2$  in unlösliches  $\text{ThO}_2$  und lösliches  $\text{UO}_2$  im ersten und in jeweils unlösliches  $\text{ThO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  im zweiten Falle entmischen.

Gezielte Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen sind bisher nicht bekannt geworden. Sollte eine direkte Auflösung carbidischer Brennstoffe im Thoriumkreislauf in Erwägung gezogen werden, wären umfangreiche Untersuchungen zur Auflöseseinwirkung und zur Identifizierung der beim Lösevorgang gebildeten gasförmigen und der säurelöslichen organischen Zersetzungsprodukte erforderlich. Ein zweiter Problemkreis wäre die Untersuchung des Einflusses der säurelöslichen organischen Produkte auf das Extraktionsgeschehen im System Metallnitrat/ $\text{HNO}_3$ /TBP/Dodecan sowie der Möglichkeiten ihrer eventuellen chemischen Zerstörung vor der Extraktion.

#### 4.2 Auflösung oxidischer Brenn- und Brutstoffe

Als bestes Lösereagens sowohl für reines  $\text{ThO}_2$  als auch für  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$  hat sich eine Mischung aus 13 M  $\text{HNO}_3$ , 0,05 M HF und 0,1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  herausgestellt. Man nennt dieses Gemisch THOREX-Reagens [35]. Trotz seiner Eignung ist es durch zwei Nachteile gekennzeichnet:

1. Das Gemisch wirkt stärker korrosiv auf die meisten Werkstoffmaterialien als dies für reine  $\text{HNO}_3$  der Fall ist. Dies, obwohl durch die Komplexbildung über-

schüssiger Fluoridionen mit Aluminium die freie Fluoridionenkonzentration in der Lösung relativ gering ist und durch die Komplexbildungskonstante ständig kontrolliert wird.

2. Die Auflösung von  $\text{ThO}_2$  erfolgt trotz des Katalysatorzusatzes erheblich langsamer als bei  $\text{UO}_2$ .

Interessant ist der Befund, daß die Löslichkeit der (Th,U)-Mischoxide in Abhängigkeit vom Th/U-Verhältnis steht. In Versuchen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen konnte eine reproduzierbare Abhängigkeit der Löslichkeit und der Lösegeschwindigkeit festgestellt werden [36]. Th/U-Mischoxide mit einem Th:U-Verhältnis  $\geq 3:1$  lösen sich nur in unwesentlichen Anteilen, bei einem Th:U-Verhältnis = 2:1 stellt man bereits einen deutlichen Anstieg der Löslichkeit fest und ab einem U-Anteil von 40-50 % erfolgt eine praktisch vollständige Auflösung in reiner Salpetersäure. Bei einem Th:U = 1:1-Gemisch kann demzufolge auf einen Fluoridzusatz gänzlich verzichtet werden.

Andere wichtige Beobachtungen sind:

1. Die Auflöserate hängt von den Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  und HF ab.
2. Die Gleichgewichtszustands-Auflöserate fällt auf etwa ein Fünftel des Ausgangswertes ab, wenn die Thoriumkonzentration von 0 auf 0,9 M im Löse-reagenz ansteigt.
3. Die Auflöserate ist eine Funktion der Dichte des Materials. Sie steigt mit fallender Brennstoffdichte und umgekehrt. Sie zeigt ebenfalls steigende Tendenz, je kleiner die Partikelgröße ist. Brennstoff mit nur 60 % der theoretischen Dichte löst sich rund 10 mal schneller auf als solcher mit 90 % Dichte [37].
4. Das als Korrosionsinhibitor zugesetzte Aluminiumnitrat verlangsamt die Auflösegeschwindigkeit zwar merklich, jedoch nicht in untragbarer Weise. Nachteilig ist, daß im Gasraum des Auflösers ver-

stärkte Korrosion auftritt, da hier die komplexierende Wirkung des  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  außer Kraft gesetzt wird [38].

5. Die Lösegeschwindigkeit von  $\text{ThO}_2$  und  $(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$  mit U-Gehalten bis 10 % läßt sich durch einen Zusatz von etwa 1 % MgO in den Oxidpartikeln um den Faktor 3 - 6 bei Verwendung von THOREX-Reagenz steigern [39].

Für die weitere Prozeßoptimierung erscheinen besonders solche Untersuchungen bedeutsam, die in Richtung auf eine Vermeidung eines Fluoridionenzusatzes zum Lösereagenz abzielen. Hier scheint es tatsächlich einen gangbaren Weg zu geben, sofern man von vornherein einen gewissen Urananteil im Mischoxid toleriert.

Insgesamt darf festgestellt werden, daß die Auflösung thoriumhaltiger Kernbrenn- und Brutstoffe grundsätzlich und auch unter technischen Randbedingungen zufriedenstellend durchführbar ist. Durch die aufgezeigten Möglichkeiten sind wichtige Optimierungen gegeben.

Gezielte Entwicklungsarbeiten sind außerdem auf dem verfahrenstechnischen Sektor angeraten, vor allem im Hinblick auf eine brauchbare Löseregie bei der Auswahl der besten Alternative kontinuierlichem gegenüber chargenweisem Betriebs. Vermutlich scheidet ein kontinuierlich arbeitender Auflöser bei der Verarbeitung SiC-beschichteter Partikeln als Alternative von vornherein aus, da sich die unlöslichen SiC-Schalen nur bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise von der Produktlösung abtrennen lassen.

Besondere Aufmerksamkeit muß dem tolerierbaren Restkohlenstoffanteil beim Verbrennungs-Head-End gewidmet werden. Durch die Einwirkung von konz.  $\text{HNO}_3$  können prinzipiell die gleichen Reaktionen ablaufen wie sie bei der Auflösung carbidischer Brennstoffe beschrieben sind. Das Ausmaß der Bildung säurelöslicher organischer Kohlenstoffverbindungen, die den weiteren Trennprozeß stören könnten, bedarf noch eines genaueren Studiums. Diese Problematik und ihr Umfang ist im übrigen unabhängig davon, ob es um die Aufarbeitung thoriumhaltiger (HEU) oder reiner uranhaltiger (LEU) HTR-Brennstoffe geht.

## 5. SPEISELÖSUNGSEINSTELLUNG

Der dem eigentlichen chemischen Trennprozeß vorgeschaltete Verfahrensschritt wird als Speiselösungseinstellung (engl. feed-adjustment) bezeichnet. Damit bezweckt man dreierlei:

1. Einstellung der für das ausgewählte Extraktionsfließschema erforderlichen Ionenkonzentration der Hauptkomponente, z. B. U oder Th.
2. Einstellung des geforderten  $p_H$ -Wertes, d. h. der Säurekonzentration sowie der Wertigkeit bestimmter Ionen, z. B. Pu(IV).
3. Befreiung der Lösung von unerwünschten Bestandteilen: festen Rückständen, Hydrolyseprodukten, Kolloiden, löslichen Substanzen.

Im einfachsten Falle, wie z. B. beim PUREX-Fließschema, erreicht man das gesteckte Ziel durch Zugabe von Wasser oder Salpetersäure, in anderen Fällen ist zuvor eine Konzentrierung der Lösung durch Eindampfen notwendig. Die vierte Wertigkeitsstufe des Plutoniums stellt sich automatisch durch stets anwesende Nitrit-Ionen ein. Dann folgt ein Filtrationsschritt.

Bei thoriumhaltigen Kernbrennstoffen ist die Sache nicht so einfach. Wie bereits beschrieben, verwendet man zur Auflösung 13 M  $HNO_3$ . Die resultierende Produktlösung ist etwa 9 M an  $HNO_3$ . Um zufriedenstellende Spaltprodukt-Dekontaminationsfaktoren zu erzielen, werden Speiselösungen mit niedriger  $HNO_3$ -Konzentration benötigt. Die besten Ergebnisse erhält man mit säureunterschüssigen Speiselösungen. In anderen Worten: Man entfernt nicht nur die freie überschüssige  $HNO_3$ , sondern auch noch einen geringeren  $HNO_3$ -Anteil - etwa 0,15 M - hydrolisierter, aber noch wasserlöslicher Metallnitratspezies. Da einige der basischen Spaltproduktnitrate weniger gut extrahierbar sind als die entsprechenden sauren Nitratsalze, verbessern sich die erreichbaren Dekontaminationsfaktoren. Andererseits bewirken niedrige Säurekonzentrationen schlechte Thoriumausbeuten sowie das Auftreten von Hydrolyse-Niederschlägen und sog. Crud-Bildung [41].

Das ursprünglich in den USA eingesetzte THOREX-Verfahren wendete zur Speiselösungseinstellung eine einfache Säuredestillation an, bis der Siedepunkt der Lösung  $155^{\circ}\text{C}$  erreicht hatte [40]. Obgleich auf diese Weise das angestrebte Zielprodukt erhalten werden kann, ist dieses Vorgehen mit erheblichen Nachteilen belastet:

1. Die Werkstoffkorrosion ist erheblich.
2. Es treten Feststoffausfällungen auf.
3. Bei Temperaturen oberhalb  $135^{\circ}\text{C}$  besteht die Gefahr einer sog. "Red-Oil" Explosion; darunter versteht man einen schlagartig einsetzenden exothermen Zerfall evtl. in der Lösung vorhandener TBP-Metallnitratkomplexe [42].

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurde ein brauchbares Alternativverfahren entwickelt. Man dampft die Lösung zunächst soweit ein, bis sie die Siedetemperatur  $135^{\circ}\text{C}$  erreicht hat. Daran schließt sich eine weitere Säureabtreibung durch Wasserdampfdestillation bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur von  $135^{\circ}\text{C}$  an. Auf diesem Wege können die gewünschten säureunterschüssigen Speiselösungen erhalten werden [43].

Eine anschauliche Illustration des Ablaufs einer solchen Operation vermittelt Abbildung 2 [43].

Um das Spaltelement Ruthenium in eine nicht extrahierbare Form umzuwandeln, wird der Zusatz von 0,02 - 0,1 M  $\text{NaHSO}_3$  empfohlen. In verschiedenen THOREX-Kampagnen wurden sehr unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Ru-Dekontaminationsfaktoren beobachtet. Sie schwanken von 2 bis zu besser als  $10^3$ , ohne daß unzweideutig ersichtlich wird, welche Gründe dafür verantwortlich zu machen sind.

Offensichtlich besteht hier noch eine erhebliche Kenntnislücke, die es zu schließen gilt.

Das chemische Verhalten des Spaltrutheniums bedarf aber noch einer weiteren detaillierten Untersuchung. Bei der Speiselösungseinstellung durch einfache Destillation, ebenso wie bei der Wasserdampfdestillation wurde verschiedentlich eine mehr oder



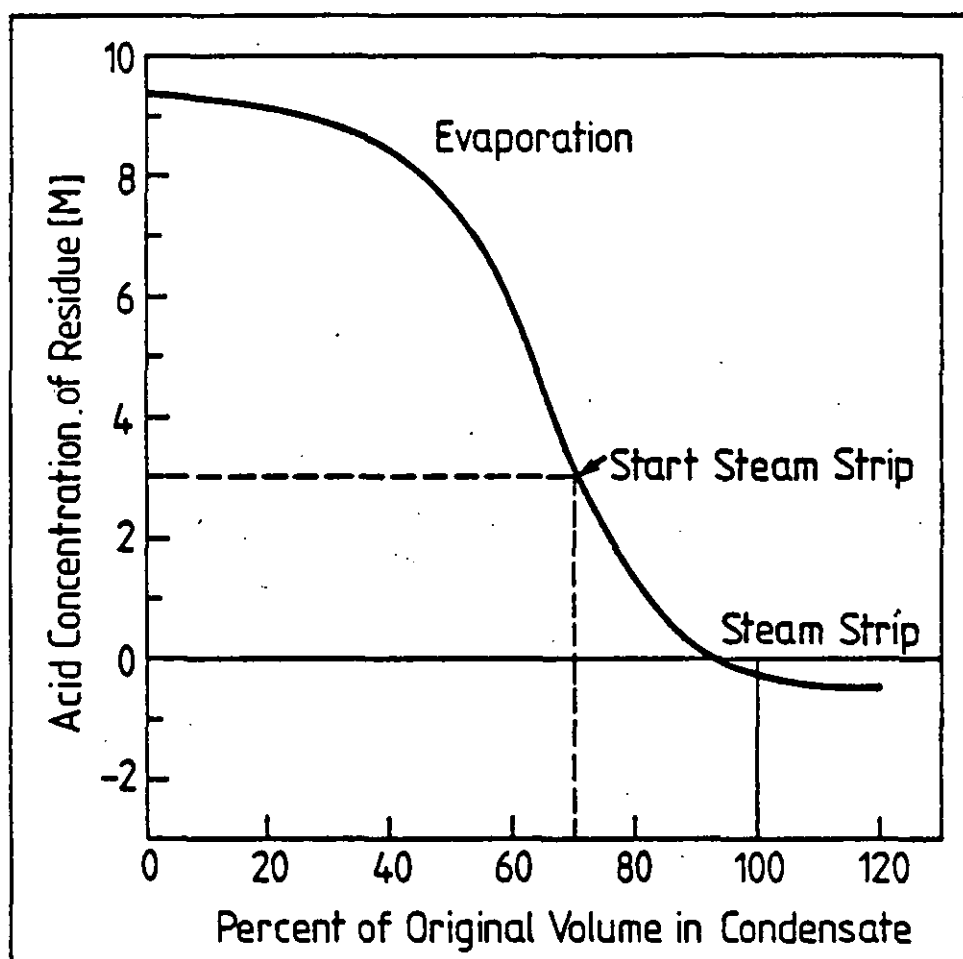


Abb. 2: Eindampfung und Wasserdampfdestillation  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4^-$  haltiger Lösungen als Vorbereitungsschritt für die Solventextraktion

weniger störende Verflüchtigung von Ru beobachtet. Die simple Erklärung ist eine Bildung flüchtigen Rutheniumtetroxids,  $\text{RuO}_4$ . Der Mechanismus der Ru-Verflüchtigung bei diesem Prozeßschritt ist noch weitgehend unverstanden und ungeklärt. Es ist keinesfalls erwiesen, daß das Ru vorwiegend als  $\text{RuO}_4$  flüchtig wird. Unter Umständen beruht sie weitgehend auf eine Aerosolbildung und -austreibung [44]. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex sind dringend erforderlich.

Eine zusätzliche Problematik in der Prozeßstufe Speiselösungseinstellung bedarf besonderer Beachtung, wenn es um die Wiederaufarbeitung graphithaltiger HTR-Brennelemente geht. Die Bildung wasserlöslicher organischer Säuren (Oxal-, Mellithsäure, etc.)

kann zu bislang noch nicht im einzelnen untersuchten Störeinflüssen im Verfahrensablauf führen.

Auf jeden Fall wäre es wünschenswert, nähere Informationen darüber zu erhalten, welche chemischen Reaktionen die noch nicht eindeutig identifizierten organischen Kohlenstoffverbindungen bei der destillativen Speiselösungseinstellung zeigen. Wichtig wäre herauszufinden, ob sie sich durch geeignete Zusätze (z. B. Permanganat) während der Behandlung zerstören oder in unproblematische Verbindungen umwandeln lassen.

Im übrigen ist nicht auszuschließen, daß die genannten Substanzen den chemischen Trennprozeß überhaupt nicht negativ beeinflussen. Die geäußerten Bedenken gründen sich allein auf theoretische Erwägungen. Bis zum heutigen Tage sind keine THOREX-Versuchsläufe mit repräsentativen Speiselösungen, hergestellt aus bestrahlten graphithaltigen HTR-Brennstoffen, durchgeführt worden. Auch über gezielte, auf diese Fragestellung angesetzte simulierte Versuche, ist nichts bekannt geworden, obgleich in einer Reihe von Publikationen auf deren Bedeutung hingewiesen wird [45].

Ein noch ungeklärtes Problem am Rande ist die Frage nach dem Verhalten der in den Lösungen vorhandenen Spuren Mengen an Plutonium. Es ist zu klären, ob das Plutonium bei der Speiselösungseinstellung auf Säureunterschuß zur Kolloidbildung neigt, oder aber - was dringend erwünscht ist - rein ionogen in der Lösung vorliegt.

## 6. CHEMISCHE STOFFTRENNUNG DURCH SOLVENTEXTRAKTION

Die Methode der Wahl für eine saubere und vollständige Stofftrennung zum Zwecke der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente ist die Lösungsmittel-Gegenstromextraktion. Die wässrige Phase bildet die salpetersaure Speiselösung (sauer oder säureunterschüssig, d. h. von rund 1 molar bis -0,15 molar an freier  $\text{HNO}_3$ ). Als organisches Lösungs- bzw. Extraktionsmittel dient heute in allen technischen Anlagen n-Tributylphosphat, TBP, verdünnt mit Kerosin oder Dodekan. Der Wiederaufarbeitungsprozeß mit TBP trägt das Acronym PUREX im U/Pu-Kreislauf und im Th/U-Kreislauf THOREX.

Durch eine genügend hohe Zahl von Extraktionsstufen sollte theoretisch jeder beliebig hohe Anreicherungs- bzw. Trennfaktor erreichbar sein. In der Praxis bleibt der jeweils erzielbare Dekontaminationsfaktor immer unterhalb des theoretischen Wertes, weil Verunreinigungen im Promillebereich mitgeschleppt werden, sei es durch echte Löslichkeit, durch unvollständige Phasentrennung oder auch durch extrahierend wirkende Lösungsmittel-Verunreinigungen.

Die Entwicklung und Auslegung eines Gegenstrom-Extraktionsprozesses hat sich an zwei Hauptaufgabenstellungen zu orientieren:

1. Ermittlung chemischer Gleichgewichts-Verteilungsdaten in entsprechenden Flüssig-Flüssig-Systemen: wässrige Phase/organische Phase, die zur Berechnung von Extraktionsanlagen notwendig sind.
2. Rechnerisch-konstruktive Festlegung der technischen Parameter einer Extraktionsanlage.

In einem dritten Schritt folgt dann die experimentelle Verifizierung durch Versuchsläufe mit repräsentativem Material. Damit einher geht eine Optimierung der Prozeßparameter durch iteratives Vorgehen und zum anderen gewinnt man praktische Betriebserfahrungen mit den technischen Systemen und Anlagen.

Zur Gewinnung der ersten nennenswerten Mengen von Uran-233 diente in den USA Metyl-iso-butylketon, sog. Hexon, als Extraktionsmittel [46]. Neben dem heute ausschließlich eingesetzten TBP wurden neben Hexon auch noch einige andere Extraktionsmittel, vor allem Amine, ausprobiert [47]. Die erzielten Ergebnisse waren in allen Fällen vergleichsweise unbefriedigend. Aus diesem Grunde können alle weiteren Betrachtungen auf das TBP-System konzentriert werden. Es zeigt eine ausreichend gute chemische und strahlenchemische Beständigkeit sowie eine ausgezeichnete Selektivität für die extraktive Abtrennung von Thorium und Uran (auch Plutonium) aus Nitratlösungen.

Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß dieses Extraktionsmittel in absehbarer Zeit durch ein besseres ersetzt werden wird.

## 7. THOREX-PROZESS

### 7.1 Bisherige Entwicklungen und Anwendungen

Die entscheidenden Entwicklungsarbeiten zum THOREX-Prozeß wurden in den USA bei Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL) und vor allem im Oak Ridge National Laboratory (ORNL) in den 50er und frühen 60er Jahren geleistet [48,49]. Um das im Vergleich zu Uran und Plutonium schlechter extrahierbare Thorium in die organische Phase zu treiben, wurde in dem KAPL-Fließschema Aluminiumnitrat als Aussalzmittel eingesetzt. Die nachteilige Folge ist ein sehr hoher Anfall an salzhaltigem radioaktivem Abfall. Aus diesem Grunde entwickelte das ORNL den "sauren" THOREX-Prozeß, bei dem konzentrierte  $\text{HNO}_3$  anstelle von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  als Aussalzmittel verwendet wird. Außerdem wird bei diesem Fließschema nur 30 %iges TBP anstelle der anderwärts eingesetzten Konzentration von 42 % vorgeschlagen. Beide Maßnahmen stellen eine wichtige Verbesserung dar [50].

In der sog. KILOROD-Pilotanlage des ORNL wurden in den 50er Jahren erstmals Kilogramm-Mengen reinen U-233 aus reaktorbestrahltem Thorium isoliert [51]. Auf diesen Erfahrungen aufbauend wurden dann in den beiden US-militärischen PUREX-Wiederaufarbeitungsanlagen Savannah River und Hanford THOREX-Kampagnen zur Gewinnung größerer Mengen an U-233 mit zufriedenstellenden Ergebnissen gefahren [10,52]. Zufriedenstellend heißt in diesem Falle, daß keine größeren technischen Probleme aufgetreten sind und das  $^{233}\text{U}$ -Produkt das gewünschte Spezifikationsprofil erfüllte. Von den zahlreichen Unzulänglichkeiten, die eine derartige Kompromißlösung zwangsläufig mit sich bringt, ist offiziell nur wenig bzw. gar nichts publiziert worden. Worin bestehen nun die Kompromisse? Einerseits liegt dies darin begründet, daß eine PUREX-Anlage für U/Pu-haltige Brennelemente optimiert ist (U bildet den Hauptstrom) und dementsprechend für Th/U-haltige Brennstofflösungen (U bildet den Nebenstrom) gewisse technische Beschränkungen nach sich zieht und zum anderen die THOREX-Prozeßchemie viel weniger gut untersucht wurde und demzufolge auch der Prozeßablauf nicht optimal gesteuert werden konnte.

Wichtig ist darauf hinzuweisen, daß in allen bisherigen Aufarbeitungskampagnen nur sehr schwach abgebranntes Material (wenige hundert MWd/t) aufgearbeitet wurde. Bei der Savannah River Kampagne im Jahre 1966 wurde das alte KAPL-Fließbild mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  als Aussalzmittel trotz der damit einhergehenden Nachteile angewendet. Es ist nämlich einfacher zu fahren. Die erste Wiederaufarbeitungskampagne in Hanford aus dem Jahre 1966 ist in einem noch immer unzugänglichen (classified) Report beschrieben. Hingegen sind die Ergebnisse aus einer zweiten Kampagne im Jahre 1970 in der gleichen Anlage in der offenen Literatur publiziert [53]. Aluminiumnitrat wurde hier nur in geringer Menge als Aussalzmittel eingesetzt. Insofern ähnelt das Fließbild stark dem "sauren" ORNL-THOREX-Prozeß.

Eine Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennelemente aus dem US-Kernkraftwerk Indian Point-I der Consolidated Edison Company erfolgte Anfang der 60er Jahre in der kommerziell betriebenen PUREX-Anlage der Nuclear Fuel Services, Inc. (NFS) in West Valley im Staate New York [54]. Für die Brennelemente mit einer Ausgangszusammensetzung von 95 % Thorium und 5 % angereichertem Uran wurde im ORNL ein "saures" THOREX-Fließschema in simulierten Laborexperimenten ausgearbeitet. Es kam dann allerdings nicht zum Einsatz, da die NFS es vorzog, ein vereinfachtes INTERIM-Fließschema zu fahren, bei dem nur das Uran in reiner Form abgetrennt wird, das Thorium hingegen bei den Spaltprodukten verbleibt und in den Abfall gelangt. Details über die Betriebserfahrungen wurden nie publiziert.

Es ist davon auszugehen, daß in anderen Atomwaffenländern wie Rußland, Frankreich und England ebenfalls mehr oder weniger große Mengen an U-233 aus bestrahltem Thorium in existierenden PUREX-Anlagen in Spezialkampagnen abgetrennt wurden. In der zugänglichen Literatur findet man darüber jedoch keinerlei Einzelheiten. Gesprächsweise hörte man von zufriedenstellenden Betriebsergebnissen ohne nähere Angaben.

Die Italiener haben ursprünglich im Rahmen des OECD/DRAGON-Projektes eine speziell für die Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe konzipierte Pilotanlage in den 60er Jahren in Rotondella gebaut [55]. Sie sollte zunächst thorium-

haltige Brennelemente des US-Reaktors Elk River aufarbeiten, die dann teilweise angeliefert wurden. Zu einer wirklichen heißen Wiederaufarbeitung ist es aber bisher nicht gekommen. Die Anlage wurde auch nie mit einer Head-End-Stufe für die graphithaltigen Brennelemente von gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren ausgestattet, für die sie ja primär gedacht war. Ursprünglich wollte man dafür ein elektrolytisches Desintegrationsverfahren anstelle der in der Bundesrepublik und in den USA favorisierten Wirbelschichtverbrennung einsetzen. Das Verfahrensprinzip hat sich jedoch im technischen Einsatz als eindeutig unterlegen erwiesen und wurde aufgegeben. Weitere Fortschritte blieben infolge der Einstellung des DRAGON-Projektes aus.

Im Labormaßstab wurden vor allem bei der KFA-Jülich mehrere Versuchsläufe verschiedener THOREX-Fließbilder durchgeführt. Hervorzuheben sind die heißen Versuchsläufe unter der Federführung der Farbwerke Hoechst in den Jahren 1969/70 [56,57]. Auch in Australien, England, Italien, Indien, den USA und Frankreich galten Laboruntersuchungen der Weiterentwicklung des THOREX-Verfahrens. Im Pilotmaßstab schließlich hat die General Atomic Company Mitte der 70er Jahre erneut den "sauren" ORNL-THOREX-Prozeß im kalten Versuchsbetrieb simuliert [58]. Insgesamt konnten bei allen diesen Unternehmungen viele wertvolle Erkenntnisse zusammengetragen werden. Es kann jedoch keinesfalls die Rede davon sein, daß der THOREX-Prozeß mit seinen verschiedenen Varianten ausentwickelt wäre. Es existieren noch eine ganze Reihe von Lücken; vor allem fehlt es an genügend Erfahrungen und Kenntnissen mit hochabgebrannten Materialien.

Diesen Kenntnistrückstand aufzufüllen, dazu war die JUPITER-Anlage der KFA vorgesehen [59].

## 7.2 Das Protaktiniumproblem im Thoriumkreislauf

In den frühen Jahren der Markteinführung von Kernkraftwerken wurde nachhaltig darüber diskutiert, inwieweit ein Thoriumkreislauf dem U/Pu-Zyklus durch eine spezielle kernphysikalische Eigenheit wirtschaftlich unterlegen sein müsse. Während bei der  $^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}$ -Bruttkette als langlebiges Zwischenglied das  $^{239}\text{Np}$  mit

2,33 Tagen Halbwertszeit auftritt, weist der entsprechende Vorläufer des  $^{233}\text{U}$  in der Thoriumbruttkette, nämlich das  $^{233}\text{Pa}$ , eine etwa 10 mal längere Halbwertszeit von über 27 Tagen auf. Als Folge davon müssen entweder etwa einjährige Mindestkühlzeiten der Brennelemente vor einer Wiederaufarbeitung in Kauf genommen werden, oder aber man verzichtet auf einen Teil (Gleichgewichtsanteil) des erbrüteten potentiellen Spaltstoffes in Form des noch nicht in  $^{233}\text{U}$  umgewandelten  $^{233}\text{Pa}$ . Normalerweise gelangt Pa beim THOREX-Prozeß in den Spaltproduktabfall und geht somit verloren. Der Verteilungskoeffizient von 5-wertigem Pa zwischen  $\text{HNO}_3$  und TBP/Kerosin liegt sehr viel niedriger als diejenigen von U und Th. Versuche, das Pa(V)-nitrat zusammen mit Uran und Thorium zu extrahieren, schlugen deshalb fehl [60].

Einen Ausweg bietet ein dem extraktiven Trennprozeß vorgeschaltetes Vorabtrennverfahren durch selektive Adsorption des Protaktiniums an geeigneten Adsorbentien mit anschließender Elution [61]. Die aus dem Auflöser anfallende salpetersaure Speiselösung wird über eine mit gekörntem  $\text{SiO}_2$ -Spezialglaspulver oder Silicagel gefüllte Adsorptionskolonne geleitet. Die Spuren Mengen  $^{233}\text{Pa}$ , die in wässrigen Lösungen verhältnismäßig rasch zur Bildung polymerer Hydrolyseprodukte neigen, werden an oberflächenaktiven Adsorbentien selektiv aus der salpetersauren Lösung abgetrennt. Die auf diese Weise an dem Adsorbens festgehaltenen  $^{233}\text{Pa}$ -Spezies können anschließend z. B. mit Oxalsäure von der Kolonne eluiert und nach dem radioaktiven Zerfall in  $^{233}\text{U}$  entsprechend weiterverarbeitet werden, oder man läßt das  $^{233}\text{Pa}$  direkt auf der Kolonne zerfallen, um es dann anschließend unmittelbar als  $^{233}\text{U}$  von dem Adsorptionsmittel auswaschen zu können [62].

Diesbezügliche Verfahrensvorschläge stammen aus den USA [63]. Grundlegende Untersuchungen zur adsorptiven Pa-Abtrennung im THOREX-Prozeß und zur verfahrenstechnischen Realisierung wurden bei der KFA Anfang der 70er Jahre durchgeführt. Auf der Basis der dabei erarbeiteten Erkenntnisse sollte es bei Bedarf möglich sein, eine industrielle Anlage zu bauen und zu betreiben. Im Lichte der heute geltenden Bewertungsmaßstäbe scheint der Gesichtspunkt einer raschen Wiederaufarbeitung und Spaltstoffrückführung aus ökonomischen Gründen kein Argument mehr für kurze Kühlzeiten zu sein. Aus mehrererlei Gründen (Abschirmung, Nachzer-

fallswärme, Strahlensersetzung, Radiolyse, Radioökologie etc.) sind Kühlzeiten von mindestens einem Jahr zweckmäßig und sinnvoll, und damit entfällt die Erfordernis einer separaten Pa-Abtrennung. Da andererseits die hier nicht näher spezifizierten Gründe für etwa einjährige Mindestkühlzeiten auch für LWR- und SBR-Brennelemente gelten, hat sich der eingangs erwähnte Disput um die Vor- und Nachteile der beiden Brutstoffzyklen ebenfalls als gegenstandslos erwiesen. Die früher für Schnellbrüterbrennstoffzyklen anvisierten Umlaufzeiten von 30 Tagen sind technisch sinnvoll nicht zu realisieren.

Zusätzliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Protaktiniumproblematik sind nicht notwendig.

### 7.3 Verteilungsgleichgewichte in THOREX-Systemen

Die Gleichgewichtsverteilung von Thoriumnitrat, Salpetersäure sowie deren wässrigen Lösungen und 30 %igem TBP in einem paraffinischen Verdünnungsmittel (Dodecan, Kerosin) wurde in den Jahren 1955/57 in amerikanischen und englischen Laboratorien bei verschiedenen Temperaturen untersucht [64 - 67]. Bei einer genaueren Nachprüfung stellt sich heraus, daß trotz der vorliegenden umfangreichen Ergebnisse immer noch Kenntnislücken in manchen Bereichen (Temperatur,  $\text{HNO}_3$ - und TBP-Konzentrationen) bestehen. Es erscheint nun wenig sinnvoll, diese Lücken um ihrer Selbstwillen zu schließen. Vielmehr sollten unter Beachtung praktischer Notwendigkeiten die noch interessierenden Bereiche identifiziert werden.

Eine wesentliche Hilfe und Erleichterung zur Vervollständigung derartiger Verteilungsdaten bietet heutzutage die computerunterstützte Berechnung mit Hilfe zunächst weitgehend empirisch ermittelter mathematischer Gleichungen. Hervorzuheben ist der im ORNL hierfür speziell entwickelte SEPHIS Rechencode (SEPHIS = Solvent Extracting Processes Having Interacting Solvates) [68,69] sowie Parallelentwicklungen in anderen amerikanischen Laboratorien [70,71]. Neuerdings befaßt sich auch das ICT der KFA-Jülich mit einer Anwendung und Fortentwicklung [72]. Mit diesen Rechenprogrammen lassen sich die Verteilungsdaten der einzelnen Aktiniden,



Salpetersäure und Wasser zwischen der wässrigen und organischen Phase bei jeder beliebigen TBP-Konzentration zwischen 2,5 und 100 Vol.-% sowie bei Temperaturen zwischen 0 und 70°C ermitteln.

Es sei darauf hingewiesen, daß das paraffinische Verdünnungsmittel kaum einen Einfluß auf die Verteilungsdaten ausübt, solange es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen zwischen 8 und 15 C-Atomen handelt. Heute zieht man jedoch meist reines n-Dodekan vor.

Die folgende Abbildung 3 zeigt beispielhaft mit Hilfe des SEPHIS Codes rechnerisch ermittelte Verteilungsdaten für das Thoriumsystem.

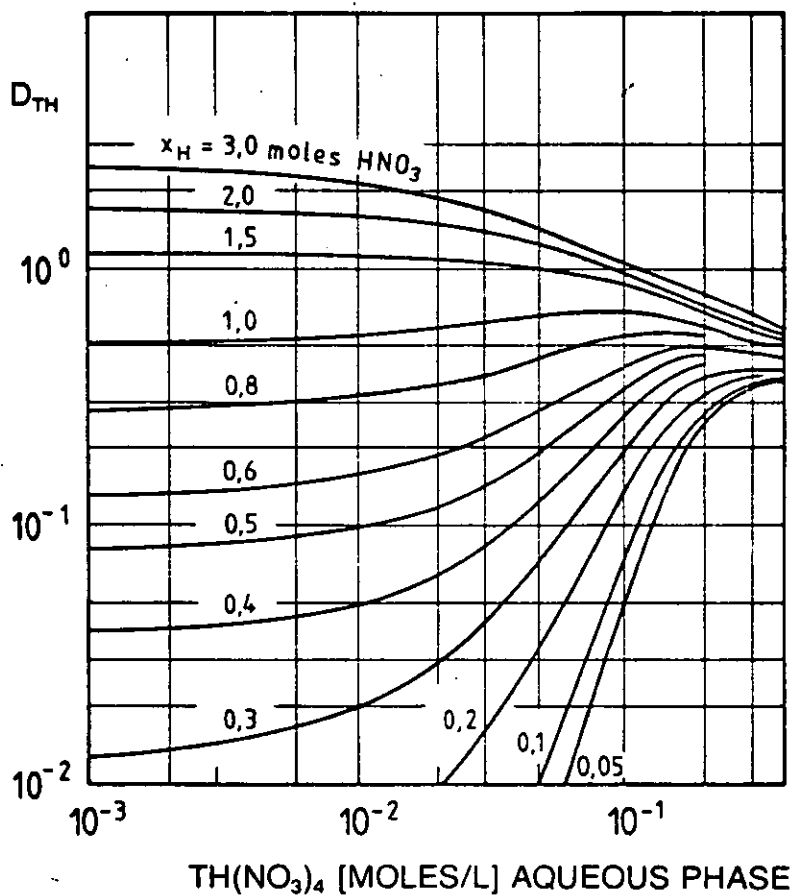
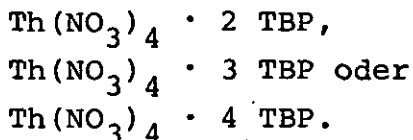


Abb. 3: Verteilungskoeffizient von  $Th(NO_3)_4$  zwischen 30 Vol. % TBP in Kerosin und wässriger  $HNO_3$  bei 30°C, ermittelt mit Hilfe des SEPHIS-Rechencode im ORNL

Der Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Säurekonzentration auf den Verteilungskoeffizienten ist bei niedrigen Thoriumkonzentrationen sehr hoch, hingegen gering bei hohen Th-Konzentrationen. Die Isothermen konvergieren bei höheren Konzentrationen. Diese Tatsache spielt eine wichtige Rolle bei der Ausgestaltung des THOREX-Fließbildes.

Die Übereinstimmung der berechneten und der experimentell ermittelten Daten ist bei höheren Säurekonzentrationen gut, jedoch noch mit starken Abweichungen bei niedrigen Werten behaftet. Die realen Werte liegen höher als berechnet.

Hinderlich für theoretische Berechnungen im Thoriumsystem wirkt sich der Umstand aus, daß bis heute noch nicht absolute Klarheit darüber herrscht, inwieweit vierwertiges Thoriumnitrat mit TBP/Kerosin als Di-, Tri- oder Tetrasolvat extrahiert wird, d. h.



Arbeiten aus den 50er Jahren in den USA (GRESKY [49], HESFORD et al., [73] behaupten, daß in verdünnten Th-Lösungen der Tetrasolvatkomplex vorliegt, in konzentrierten hingegen der Disolvatkomplex. Meist beobachtet man einen Zwischenwert von 2,4 - 2,6, und dies mag zu der Vermutung geführt haben, daß auch Trisolvatkomplexe involviert sein können. Da der Verteilungskoeffizient von der TBP-Konzentration bzw. vom vorliegenden Solvatkomplex abhängig ist, muß in dem zur Anwendung kommenden Gleichungssystem ein entsprechender Wert eingesetzt werden. Abklärende systematische Untersuchungen zu diesem Fragenkomplex wären also von erheblichem Nutzen, obgleich sie mehr von akademischer als vordergründig von praktischer Bedeutung sind.

Für reines Uranylinitrat sind entsprechende Verteilungsdaten viel umfassender bekannt als für reines Thoriumnitrat. Dies ist verständlich, da sie die Grundlage des PUREX-Prozesses bilden und außerdem in der Uranreindarstellung gebraucht werden. Dasselbe gilt für das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}/\text{Dodekan}$ . Im Zusammenhang mit der PUREX-Entwicklung wurden auch die komplexen Gleichgewichtsverteilungen der  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Mischsysteme in allen

interessierenden Konzentrationsbereichen untersucht. An einem vergleichbaren Kenntnisstand im Mischsystem  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$  mangelt es weitgehend. Vorwiegend in den USA wurden einige Konzentrationsbereiche der koexistenten Th/U-Phasen in Mischabsetzer-Experimenten untersucht, eine systematische experimentelle Bestimmung der Verteilungsdaten im genannten Mischungsbereich ist bisher unterblieben. Man beschränkte sich auf Urangehalte im Thorium von weniger als ein oder allenfalls wenigen Prozenten, wo eine gegenseitige Beeinflussung noch kaum merklich ist. Mit steigenden U-Gehalten macht sich jedoch zunehmend die weit bessere Uranextraktion gegenüber dem Thorium bemerkbar.

Von besonderem Interesse ist die Kenntnis der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten der Hauptkomponente Thorium bei konstanter  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Thoriumbeladung der organischen Phase. Letztere spielt eine wichtige Rolle bei der praktischen Verfahrensdurchführung. Bisher konnten in der Literatur entsprechende Daten, wie sie für den U/Pu-Kreislauf bekannt sind, für das Th-System nicht gefunden werden. Hier besteht eine Kenntnislücke, die geschlossen werden sollte.

Während einerseits eine hohe Beladung der organischen Phase mit Thorium also wünschenswert ist, steht einer solchen andererseits die Ausbildung einer den Extraktionsprozeß störenden zweiten organischen Phase bei hoher Thoriumbeladung entgegen. Vierwertige Aktinidenelemente neigen stärker zur Dreiphasenbildung als sechswertige, d. h. Thorium stärker als Uran. Die Stabilitätsbereiche für die Verhinderung einer Dreiphasenbildung sind gut genug in der Literatur beschrieben [74].

Sollen zwei Wertmetalle gemeinsam extrahiert werden, wie dies bei Th/U-haltigen Brennelementen der Fall ist, so beeinflussen sich die beiden in ihrer Extrahierbarkeit gegenseitig. Thorium ist mit TBP in weiten  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereichen wesentlich schlechter extrahierbar als das Uran; andererseits liegt Thorium in viel höherer Konzentration als Uran in den Speiselösungen vor. Die gegenseitige Verdrängungswirkung wurde noch nicht ausreichend untersucht.

Abbildung 4 vermittelt eine Übersicht über die Verteilungsdaten einiger wichtiger Aktinidenelemente und Spaltprodukte.

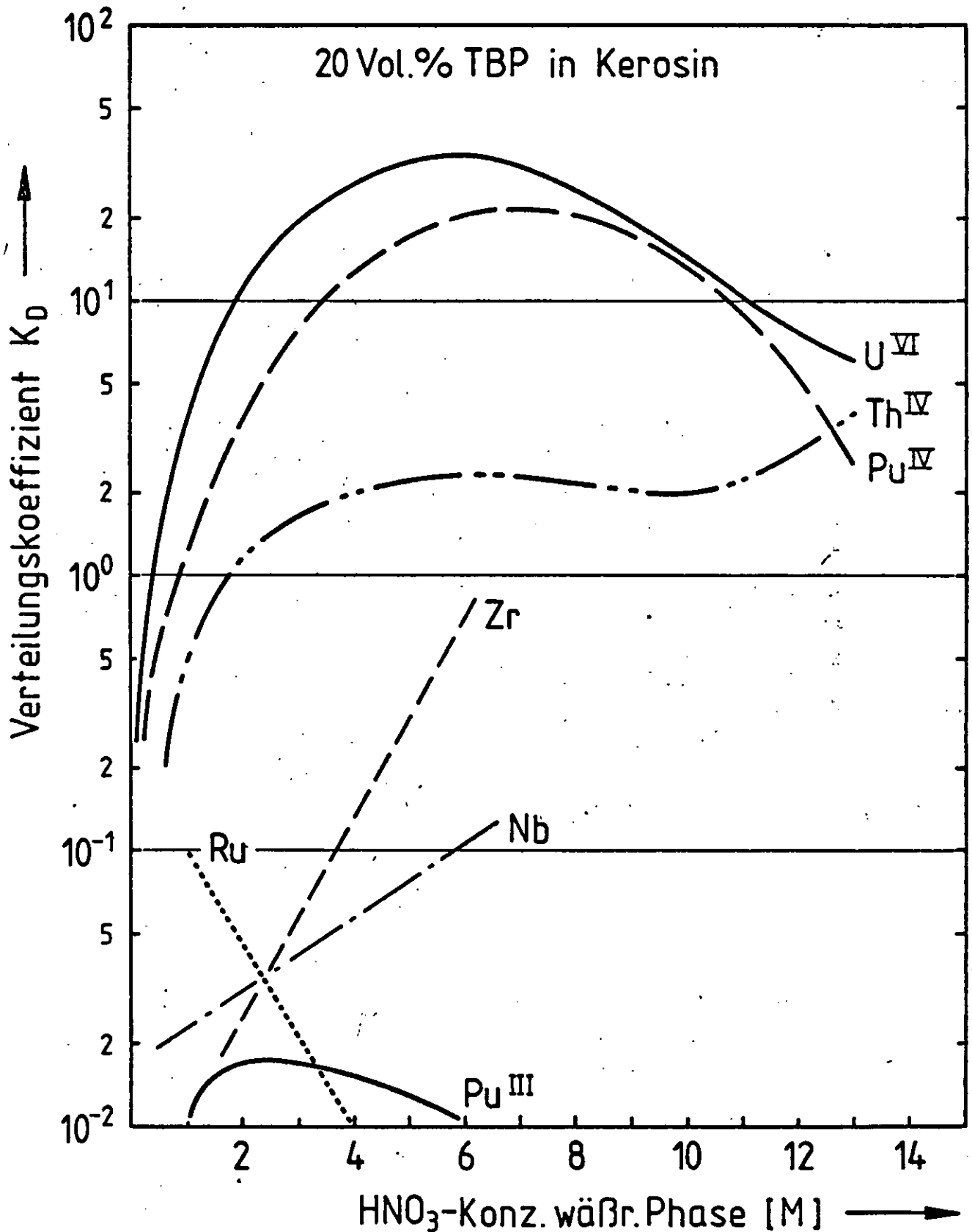


Abb. 4: Verteilungskoeffizienten von Thorium, Uran und Plutonium sowie der Spaltprodukte Zr, Ru und Nb mit 20 Vol.-% TBP/Kerosin als Funktion der  $HNO_3$ -Konzentration

Eine rechnerische Erfassung der Verhältnisse gemäß der Gleichung

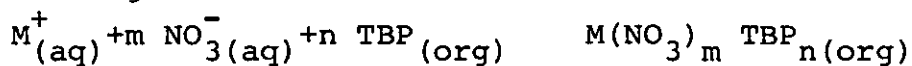
$$K_D = \frac{K [\text{NO}_3^-(\text{aq})]^m (c_{\text{TBP}}^{-n} c_{\text{M}(\text{org})}^{-1} c_{\text{HNO}_3(\text{org})}^n)}{F \left( 1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [\text{NO}_3^-(\text{aq})]^i \right)}$$

ist wegen der Vielzahl der zu berücksichtigen Parameter schwierig und gelingt in der Praxis nur unter Zuhilfenahme halbempirischer Funktionen. Die Bemühungen im ORNL mit dem SEPHIS-Rechencode erbrachten noch keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

[ ] = Zahlen in eckigen Klammern entsprechen Konzentrationen

$K_D$  = Verteilungskoeffizient

$K$  = Gleichgewichtskonstante für Reaktion:



$m, n$  = stöchiometrische Indices

$M$  = Aktinidenelement

$F$  = Aktivitätskoeffizient

$\text{aq}$  = wässrige Phase

$\text{org}$  = organische Phase

$c$  = Konzentration

$\beta_i$  = Stabilitätskonstante  $\beta_i = \frac{[\text{M}(\text{NO}_3)_i]^{m-i}}{[\text{M}^{m+}] [\text{NO}_3^-]^i}$

$i$  = (0, 1, 2, ... p)

Um einen Extraktionsprozeß theoretisch vorausbestimmen zu können, muß man das Verteilungsdiagramm für ternäre Mischungen (Dreieckskoordinaten) kennen. Für das System U/Th sind diese - wie bereits erwähnt - noch nicht ausreichend gut bekannt.

Theoretisch lassen sie sich voraussagen, sie müssen zur Verifizierung punktuell experimentell ermittelt werden. Auch dies ist nicht ganz einfach, da im Prinzip fünf Komponenten, nämlich Metallnitrat, Wasser, Säure, Tributylphosphat und Dodekan berücksichtigt werden müssen. Das Verteilungsdiagramm läßt sich darstellen, wenn man - was zulässig ist - Wasser/Säure sowie TBP/Dodekan zu jeweils einer Komponente zusammenfaßt. Auf diese Weise erhält man ein graphisch darstellbares Dreikomponentensystem. Die Achsen der Dreieckskoordinaten müssen in Gewichts- oder Volumenprozent dargestellt werden, eine Benennung mit

Molenbruch oder Molprozenten ist nicht mehr möglich.

Für ein Zweikomponenten-Metallnitratsystem, wie im Falle U + Th, mit gegenseitiger Beeinflussung der Extrahierbarkeit durch Verdrängungs- bzw. Aussalzeffekte, fehlt bisher jeglicher theoretische Ansatz einer Berechnung der Verteilung. Mit dem graphischen McCabe-Thiele-Verfahren kann die Extraktion der beiden Elemente nur unabhängig voneinander betrachtet werden [75].

Eine andere Möglichkeit, die sich in der Destillationstechnik bei Mehrkomponententrennungen (> 2 Substanzen) bewährt hat, ist die sog. Pseudokomponentenmethode.

Man betrachtet beide Komponenten (U + Th) gemeinsam als eine Pseudokomponente mit einem entsprechenden Pseudoverteilungskoeffizienten  $K_P$ . Die Pseudoverteilungskoeffizienten gewinnt man durch die Vermischung der Einzelverteilungskoeffizienten  $K_{D,U}$  und  $K_{D,Th}$  im Verhältnis der entsprechenden Molmengen:

$$K_P = K_{D,U} \frac{x_1}{U} + K_{D,Th} \frac{x_2}{Th}$$

x = Gewicht der Komponente

U,Th = Atomgewichte

Es lassen sich jetzt Pseudoverteilungskurven für verschiedene Säurekonzentrationen aufstellen. Dazu müssen experimentell die Pseudoverteilungskoeffizienten ermittelt werden.

Man muß konsequenterweise mit Pseudokonzentrationen rechnen:

$$Y_P = \frac{x_1}{U} + \frac{x_2}{Th}$$

woraus sich ein Pseudomolgewicht der Pseudokomponente herleiten läßt:

$$Z_P = y_1 U + y_2 Th$$

y = Molmenge

Die stufenweise Verteilung der Pseudokomponente läßt sich jetzt in einem McCabe-Thiele Diagramm darstellen.

In der Praxis wird man allerdings eher auf empirischem Wege vorgehen. Man geht davon aus, als ob die gesamte zu extrahierende Substanzmenge aus der schlechter extrahierbaren Komponente bestünde. Darauf wird zunächst das Flußverhältnis ausgelegt und dann schrittweise den tatsächlichen Verhältnissen angepaßt, bis entweder die zu extrahierenden Komponenten im Raffinat in unzulässigen Konzentrationen erscheinen oder eine Dreiphasenbildung auftritt.

Weitere Bemühungen gelten der Entwicklung eines Verfahrens, das die Berechnung von Konzentrationsprofilen für Thorium, Uran, Plutonium und Salpetersäure in den Extraktionsapparaten gestattet. Auch hier geht man bei deren Auslegung bislang ausschließlich empirisch vor. Der Aufwand ist beträchtlich, und es wäre wünschenswert, eine theoretisch-rechnerische Methode verfügbar zu haben.

Voraussetzungen dafür sind mehrfacher Natur, die mit folgenden Teilaufgaben beschrieben werden können:

1. Festlegung bzw. Sicherstellung der sog. kinetischen Konfiguration der Schwermetallextraktion, worunter der Ort der Komplexbildung sowie die Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gemeint sind. Diese Daten dienen zur Formulierung des zuständigen Gleichungssystems.
2. Programmierung des Gleichungssystems für die Kopplung der Thorium-, Uran-, Plutonium- und Salpetersäureübertragung in beiden Austauschrichtungen. Maßgeblich sind die Bestimmung von Transportkoeffizienten und die Aufdeckung signifikanter Konzentrationsbereiche und -anreicherungen (z. B. Uranberg) zur Überprüfung des zugrundegelegten Modells.
3. Experimente zur Bestimmung der individuellen Transportkoeffizienten für die einzelnen Schwermetalle in der wässrigen und in der organischen Phase im Strömungsfeld der kontinuierlichen Phase.
4. Messung der gekoppelten Stoffübertragung von Mehrkomponenten ( $U+Th+HNO_3$ ) im interessierenden

Konzentrationsbereich zur Überprüfung des Rechenmodells.

5. Berechnung von Konzentrationsprofilen bei verschiedenen Operationsbedingungen unter Zugrundelegung eines definierten fluiddynamischen Verhaltens.
6. Berechnung von Konzentrationsprofilen unter Berücksichtigung der axialen Rückvermischung.

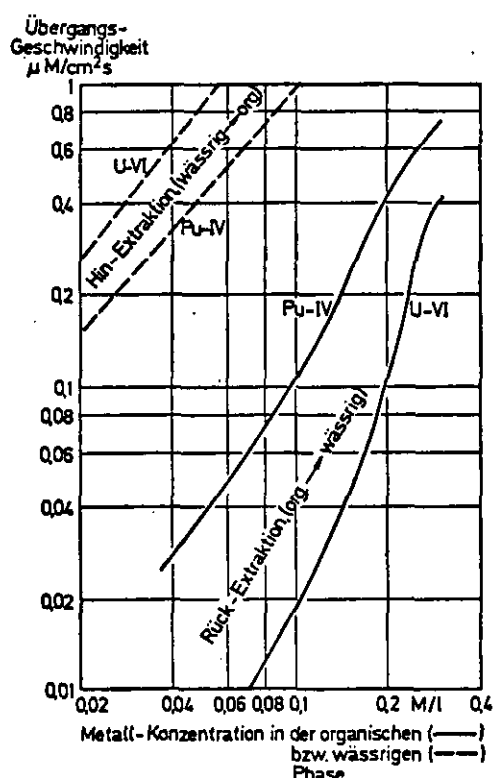
Wichtig sind vor allem die Minimierung der Kontakt- bzw. Verweilzeiten der hochradioaktiven Lösungen in den Extraktionsapparaten, um die radiolytische Zersetzung von TBP auf ein erträgliches Maß zu begrenzen. Pulskolonnen ist deshalb eindeutig der Vorzug gegenüber Mischabsetzern zu geben. Der Einsatz von Zentrifugal-Schnellextraktoren bedeutet zwar theoretisch eine weitere Verbesserung, allerdings verfügt man heute noch nicht über genügend betriebliche Erfahrungen mit ihnen. Ihre spätere erfolgreiche Verwendung ist heute nicht abschätzbar.

#### 7.4 Versuchsläufe unter Gleichgewichtsbedingungen

Die Aufstellung eines den vorgegebenen Zielerfordernissen entsprechenden Gegenstrom-Extraktionsfließschemas erfolgt am zweckmäßigsten unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Extraktion von Thorium, Uran und gegebenenfalls Plutonium nach den verschiedenen THOREX-Fließschemata im System TBP/Dodekan/ $\text{HNO}_3$  erfolgt von beiden Seiten her (wässrig/organisch bzw. organisch/wässrig) verhältnismäßig schnell. Wie für das U/Pu-System experimentell nachgewiesen wurde, liegen für die beiden Metallionenspezies hohe Übergangsgeschwindigkeiten vor. Abbildung 5 zeigt eine Reproduktion aus der Originalliteraturstelle [76].

Die diesbezüglichen Messungen sollten für das Thorium/Uransystem im Detail nachgeholt werden und zwar sowohl für die Extraktion als auch für die Rückextraktion. Erste Ansätze dafür wurden bereits geleistet [82].





**Abb. 5:** Die Übergangsgeschwindigkeiten von Uran und Plutonium bei der Hin- und Rückextraktion im System 20 % TBP/ 3 M  $\text{HNO}_3$  als Funktion der Metallkonzentration in der (—) organischen bzw. (---) wässrigen Phase

Unter den realen Prozeßverhältnissen wird nicht eine einzelne Komponente extrahiert, sondern es liegt ein Mehrkomponentensystem vor, in dem die Aktinidenelemente und zum Teil auch einige Spaltproduktelemente um den Komplexbildnerliganden TBP konkurrieren. Das Extraktionsverhalten der interessierenden Stoffe, vor allem des Urans und Thoriums, ist in Gleichgewichtsläufen in dafür geeigneten Extraktionsapparaten, wie Mischabsetzern oder gepulsten Kolonnen, unter Aufnahme der Konzentrationsprofile zu ermitteln. Von besonderem Interesse ist die verdrängende Wirkung durch die Anwesenheit von Haupt- und Nebenkompontenten. Hier fehlt es noch an verlässlichen Daten, denn gegenüber den aus der Literatur spärlich verfügbaren und auch gegenüber den mit Computerprogrammen ermittelten Werten sind teilweise erhebliche Abweichungen zu verzeichnen [77]. Auch das Säureprofil längs der Extraktionskolonne ist von Wichtigkeit und muß genau ermittelt werden.

Für die extraktive Th/U-Trennung liegen inzwischen ausreichende Informationen zur Aufstellung eines zweckmäßigen THOREX-Fließschemas vor [77]. Hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt werden. Herausragende Punkte sind:

1. Thorium ist bei niedrigen bis mittleren Säurekonzentrationen deutlich schlechter extrahierbar als  $U^{VI}$  bzw.  $Pu^{IV}$ . Die gemeinsame Co-Extraktion der Elemente Thorium und Uran wird deshalb vom weniger gut extrahierbaren Thorium bestimmt.
2. Zur Erzielung zufriedenstellender Th-Extraktionsraten und -ausbeuten ist die Verwendung eines starken Aussalzmittels unerlässlich.
3. Bei einer U/Th-Trennung kann nicht wie beim PUREX-Prozeß auf einen Wertigkeitswechsel zur Verbesserung der Trennfaktoren zurückgegriffen werden. Man ist allein auf die Unterschiede der  $K_D$ -Werte im System  $Th^{IV}$ - $U^{VI}$  angewiesen. Der einzig einsetzbare Wahlparameter ist die Veränderung der freien Nitrationenkonzentration.
4. Der Verzicht auf eine Reduktionsstufe in der Verteilungskolonne bringt nicht nur Nachteile mit sich, wie höhere Stufenzahl und kompliziertere Fahrweise durch Zuspeisung verschiedener Aussalz- und Waschlösungskonzentrationen; In verfahrenstechnischer Hinsicht bedeutet er eine Erleichterung der Fahrweise.
5. Eine relativ hohe Säurekonzentration im Waschteil sorgt für eine nahezu quantitative Th-Extraktion. Die Zuspeisung konz.  $HNO_3$  am Ende der Extraktionskaskade begünstigt den Übertritt des Thoriums in die organische Phase.
6. Hohe  $HNO_3$ -Konzentrationen begünstigen andererseits die Extraktion einiger Spaltprodukte und verschlechtern damit die erreichbaren Dekontaminationsfaktoren.

7. Im Thorium-System spielt die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Metallkonzentration bei konstanter  $\text{HNO}_3$ -Konzentration eine wichtigere Rolle als im PUREX-Prozeß. Dies hängt mit der Neigung zur Bildung einer zweiten organischen Phase zusammen, die ab bestimmten Th- bzw. U-Konzentrationen in der Speiselösung auftreten und in der Folge zu einer Überladung der organischen Phase führen können. Die maximale Th-Beladung der organischen Phase sollte daher auf rund 30 % des theoretischen Wertes begrenzt werden. Das vierwertige Aktinidenelement Th neigt viel stärker zur Dreiphasenbildung als das sechswertige Uranylion. Dieser Umstand drückt sich auch darin aus, daß Uranylionen einen sog. Selbstaussalzeffekt ausüben; bei vierwertigen Th-Ionen vermißt man diese Eigenschaft fast völlig [78].
8. Während man beim PUREX-Prozeß ohne Probleme mit 1,2 - 1,4 M Speiselösungen arbeiten kann, sollte man beim THOREX-Fließschema nicht über eine 1 M Th-Konzentration hinausgehen, um nicht bei ungünstigen Säurekonzentrationen bzw. Betriebstemperaturen in den instabilen Bereich zu geraten [78].
9. Eine hohe Säurekonzentration in Gegenwart starker Radioaktivität läßt die Radiolyse des TBP-Solvents merklich ansteigen. Ein Nachteil also für den sauren THOREX-Prozeß. Einige amerikanische Forscher lehnen aus diesem Grunde die Anwendung eines sauren Co-Dekontaminationszyklusses ab [79], andere hingegen bewerten die Vorteile höher als die Nachteile [56,80].
10. Nach Untersuchungen des ICT [77,78] ist ein zweizyklischer THOREX-Prozeß mit Co-Dekontaminationszyklus aber aus vorwiegend anderen Gründen ohnedies wenig erfolgversprechend. Hauptargumente sind das Auftreten von schleimartigen Niederschlägen (sog. Crud-Bildung) und eine unvollständige Thoriumabtrennung.

11. Von besonderer Bedeutung ist die Frage der Nützlichkeit bzw. Zweckmäßigkeit eines sauren THOREX-Fließbildes gegenüber dem THOREX-Prozeß mit säureunterschüssiger Speiselösung. Eine hohe Säurekonzentration begünstigt die Radiolyse des TBP, insofern wäre ein Säureunterschuß von Vorteil. Andererseits treten bei hohen Abbränden, d. h. höheren Konzentrationen an Spaltprodukten (vor allem Zr) im Bereich geringer Säurekonzentration Fällungen auf. Sie werden durch eine saure Speiselösung verhindert. Aus diesem Grund empfehlen die Hoechst Forscher einen "sauren" Co-Dekontaminationszyklus [57]. Von REDDICK [79] wird diesem Vorgehen entgegengehalten, daß die TBP-Zersetzung unerträgliche Ausmaße annimmt. Das gebildete DBP bildet mit Thorium einen schwerlöslichen Niederschlag, der sich an der Phasengrenze wässrig/organisch abscheidet und zu hydraulischen Störungen in den Extraktionsapparaten führt [81].

RAINEY und MOORE vom ORNL [54] empfehlen den säureunterschüssigen THOREX-Prozeß ursprünglich wegen der von ihnen gemachten Beobachtung, daß in säureunterschüssigen Speiselösungen ( $\sim 0,1$  M  $\text{HNO}_3$ ) Ru, Zr, Nb und Pa als kaum extrahierbare basische Nitrat-spezies vorliegen sollten. Starke  $\text{HNO}_3$  wandelt sie in extrahierbare Nitratverbindungen um. Bei den KFA-Untersuchungen konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Es erscheint deshalb im Zuge der Speiselösungseinstellung zweckmäßig etwa durch Bedingungen, wie sie bei der Einstellung säureunterschüssiger Lösungen vorherrschen - hydrolisierte Spezies ohne Feststoffausfällungen herzustellen, die rasch "altern" und dann bei Ansäuerung und Fahrweise im sauren Bereich nur noch in geringem Umfange in stark ionogene Spezies dissoziieren. Damit bleiben sie schwer extrahierbar.

12. Eindeutig ist die Feststellung, daß für THOREX-Anlagen auf jeden Fall für die erste Extraktionskaskade gepulsten Kolonnen vor Mischabsetzern der Vorzug zu geben ist, denn die Aufenthaltsdauer und damit die Strahlenerosion lassen sich um ein Vielfaches reduzieren. Außerdem können die Kolonnen mit höherer Schwermetallkonzentration in der organischen Phase gefahren werden.

Zur Ermittlung der zweckmäßigsten Fahrweise gepulster Kolonnen, d. h. wahlweise wässrige oder organisch kontinuierliche Phase, wurde auf experimentellem Wege festgestellt, daß der organisch-kontinuierliche Betrieb bei niedrigem A/O-Verhältnis ( $\geq 0,33$ ) einen höheren Durchsatz bringt. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei hohem A/O-Verhältnis ( $\leq 1$ ); hier erzeugt die wässrig-kontinuierliche Betriebsweise höhere Durchsätze.

Wichtige Unterschiede beobachtet man außerdem bei unterschiedlicher Fahrweise bezüglich der Stufenhöhen (HTU- bzw. HETS-Werte). Für die U/Th-Extraktion ergeben sich bei wässrig-kontinuierlicher Fahrweise kürzere HTU's und HET's. Die U/Th-Reextraktion zeigt das umgekehrte Verhalten. Aus den Versuchen kann außerdem geschlossen werden, daß der Stofftransport-Koeffizient  $K_x$  unabhängig davon ist, ob der Stofftransport von der dispersen zur kontinuierlichen Phase oder umgekehrt erfolgt [82]. Ein wichtiges Ergebnis ist außerdem, daß in der Kolonne höhere Urankonzentrationen als in der Speiselösung (sog. Uranberg) auftreten können. Dieser Effekt hat Bedeutung bei der nuklear-kritisch sicheren Auslegung der Extraktionsapparate [83].

13. Das zweckmäßigste THOREX-Fließschema arbeitet einzyklisch mit je einer Extraktions-, Verteilungs- und Uran-Rückextraktionskaskade. Ein zusätzlicher Co-Extraktions-Dekontaminationszyklus bewirkt keine entscheidenden Vorteile; im Gegenteil, man handelt sich große Erschwernisse ein. Infolge der vergleichs-

weise schlechten Extrahierbarkeit des Thoriums sind hohe Flußverhältnisse der organischen zur wässrigen Phase unabdingbar. Da die Bildung einer dritten Phase u. a. stark von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration abhängt, muß die Gesamtzufuhr an  $\text{HNO}_3$  sowohl über die Speiselösung als auch über die Waschlösung kontrolliert werden.

Vergleicht man die  $\text{HNO}_3$ -Verteilung im Wasch- und Extraktions- teil für den sauren und säureunterschüssigen THOREX-Prozeß (siehe Abb. 6), so stellt man ein annähernd gleiches Bild für die Waschsektion fest. Obgleich die Säurekonzentration in der Nähe des Waschmitteleintritts beim sauren THOREX-Fließbild geringer ist, übertrifft sie diejenige des säureunter- schüssigen Fließschemas in den weiteren Waschstufen. Dies ist offensichtlich eine Folge des Säuretransports über die

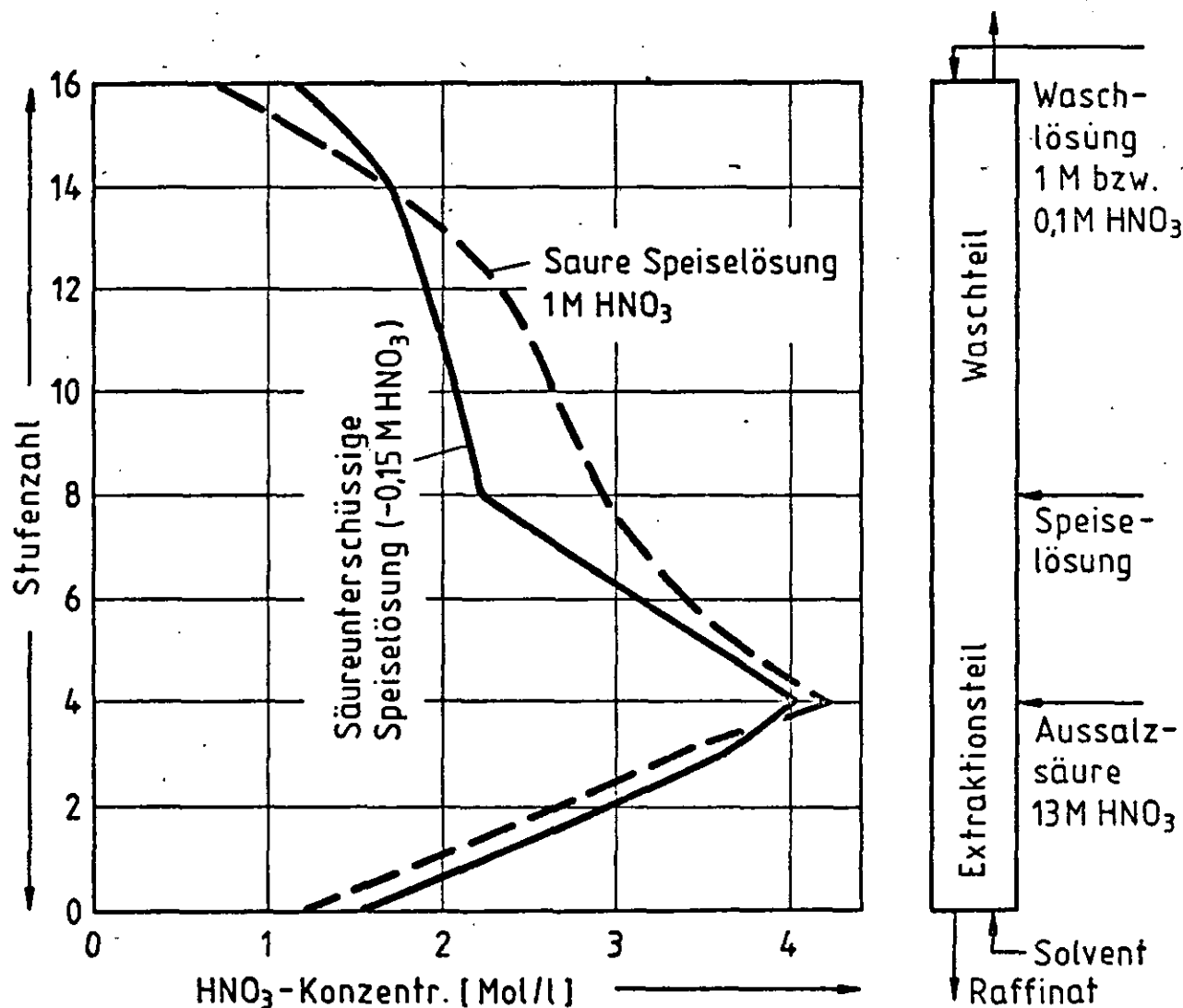


Abb. 6:  $\text{HNO}_3$ -Verteilung in der Extraktionskaskade des sauren und säureunterschüssigen THOREX-Prozesses

organische Phase. Darüber hinaus wirkt sich der Säureunterschied in den Waschsektionen der beiden Prozeßvarianten nur in geringem Maße aus, da der Aussalzeffekt der  $\text{HNO}_3$  in dem Konzentrationsbereich 1,5 - 2,5 M ohnedies für die in diesem Teil der Extraktionskolonne vorliegenden Th-Konzentrationen von ungefähr 0,1 Mol/l wenig wirksam ist.

Faßt man alle bisherigen Erfahrungen zusammen, so erscheinen die folgenden Bedingungen zur Lösung der gestellten Aufgabe am zweckmäßigsten [78]:

<u>U/Th-Extraktion</u>	Zusammensetzung	Relative Flußraten
Speiselösung	1,0 M Th; 0,5-1,0 M $\text{HNO}_3$	1,0
Waschlösung	0,1 M $\text{HNO}_3$	1,0
Aussalz-Säure	13,0 M $\text{HNO}_3$	0,2
Solvent	30 % TBP/Dodekan	9,0

#### U/Th-Verteilung

Speiselösung	0,15 M Th; 0,2 M $\text{HNO}_3$	6,0
Abstreiflösung	0,3-0,5 M $\text{HNO}_3$	5,0
Waschlösung	30 % TBP/Dodekan	1,0

#### U-Rückextraktion

Abstreiflösung	0,01 M $\text{HNO}_3$	5,0
----------------	-----------------------	-----

Ein dringendes Bedürfnis besteht für die Erprobung der an unbestrahltem Material erzielten Resultate mit realen hochabgebrannten (U,Th) Mischoxidbrennstoffen. Die Vorbereitungen dazu sind bei der KFA-Jülich sehr weit gediehen.

### 7.5 Hydrolyse und Radiolyse von TBP

Ogleich es sich bei TBP und dem paraffinischen Verdünnungsmittel Kerosin um relativ stabile Substanzen handelt, erfahren sie im Extraktionsprozeß eine langsame Zersetzung.

Die rein chemische Hydrolyse (Verseifung) unter dem Einfluß von wässrigen Lösungen erfolgt stufenweise über DBP, MBP bis schließlich zur Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dibutylphosphat ist das hauptsächliche Zersetzungsprodukt. Seine Bildungsrate ist eine Funktion der Temperatur, der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration und des Thorium- bzw. Urangehaltes in der Lösung. DBP bildet starke Komplexe mit Th,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ , Zr und Nb. Die Reihenfolge des Stabilitätsverlaufes lautet:  $\text{Zr} > \text{Th} > \text{Pu}^{\text{IV}} > \text{U}^{\text{VI}} > \text{Nb}$  [84].

Neben der Problematik einer schlechten Rückextraktion der DBP-Komplexe aus der organischen Phase stört DBP den Prozeßablauf vor allem durch die Bildung von sog. Crud, einem schleimartigen Niederschlag, der sich vor allem an der Phasengrenzfläche ausscheidet.

Da in THOREX-Fließbildern die Säurekonzentrationen im allgemeinen höher als im PUREX-Prozeß liegen und außerdem Th stärker als Pu und U zur Crudbildung neigt, erlangt diese Problematik bei der Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennstoffe eine höhere Bedeutung als im U/Pu-Kreislauf. Es ist unter ungünstigen Bedingungen nicht auszuschließen, daß die DBP-Bildung durch Hydrolyse prozentual höhere Werte annimmt als diejenige durch Radiolyse [85].

Besondere Aufmerksamkeit sollte man diesem Phänomen bei der 2. Speiselösungseinstellung beim zweizyklischen THOREX-Fließschema schenken, wo nach der gemeinsamen Co-Extraktion und -rückextraktion der mit TBP gesättigte wässrige Raffinatstrom durch Eindampfen der Lösung erneut auf Extraktionsbedingungen eingestellt wird. Hierbei tritt eine starke DBP-Bildung durch Verseifung ein. Eine gezielte Entfernung des DBP aus der Speiselösung vom dem 2. Extraktionszyklus dürfte nicht ganz einfach sein. Zweckdienlicher ist wohl eine saubere Abtrennung von TBP aus dem Raffinatstrom: Waschen mit TBP-freiem Dodekan sowie eine saubere Phasentrennung bei möglichst niedriger Lösungsmitteltemperatur.

Durch Radiolyse entsteht ebenfalls primär das Degradationsprodukt DBP. Seine Ausbeute hängt in geringerem Umfang von der Art des Verdünnungsmittels und dem Wassergehalt ab; in stärkerem Maße von der Strahlungsart und der Strahlendosis [86].



Es wurden Versuche unternommen, allgemeingültige Formeln auf empirisch-theoretischem Wege zu entwickeln, mit deren Hilfe sich die TBP-Strahlensersetzung berechnen läßt.

Für den THOREX-Prozeß errechneten ORNL-Wissenschaftler bei einer Strahlendosisleistung von 0,13 - 0,24 Wh/l eine TBP-Zersetzung in DBP von 0,01 % für ein Gemisch aus 40 % TBP/Amsco 125-82 [87].

In Experimenten trat bei einer Dosis (Power Density) von 6,1 W/l ~~bei~~ bei einer Residenzzeit von 1,2 - 1,5 min in der 1A-Pulskolonne noch kein Crud-Niederschlag auf. Eine Erhöhung der Verweildauer auf das Doppelte bis Dreifache führte zur Crudbildung [88].

In der Rückextraktionskolonne kam es bereits bei den kürzeren Verweilzeiten zur Niederschlagsbildung.

Nach experimentellen Befunden beträgt die Löslichkeit von Th-dibutylphosphat in einer Lösung von TBP und Amsco beliebiger Konzentration < 0,04 g/l. Starke  $\text{HNO}_3$  erhöht die Löslichkeit [89].

Bei kurzgeköhlten Th-haltigen Brennstoffen rührt die Hauptstrahlendosis vom Pa-233 her.

Obwohl es sich bei der Strahlensersetzung des TBP-Solvents nicht um ein spezielles Problem des THOREX-Prozesses handelt, wären heiße Versuchsläufe unter Verwendung hochabgebrannter Brennstoffe mit dem Ziel der Untersuchung des Strahleneinflusses auf das Extraktionsverhalten von großem Nutzen.

## 7.6      Kritikalität

Der Verhinderung einer nuklear-kritischen Anordnung kommt in Wiederaufarbeitungsanlagen des Thoriumkreislaufes eine besondere Bedeutung zu. Einmal, weil meist hochangereichertes Uran entweder im Gemisch mit Thorium oder getrennt in Abbrand-Brutelementen eingesetzt wird und zum zweiten, weil in Th-Brutelementen reines U-233 anfällt. Bereits 760 g U-235 bzw. 550 g U-233 können in ideal moderierter Form eine kritische Masse bilden. Die Verarbeitung von HEU-Material macht deshalb sowohl im Auflöser, bei der Speiselösungseinstellung als auch im HA-Kontaktor entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erforderlich; bei reinen Th-Brutelemen-

ten hingegen nur in der U-Rückextraktionskaskade sowie im U-Waschteil der Th/U-Verteilungskaskade. Vergleichbare Probleme kennt man von der Wiederaufarbeitung hochangereicherter Uran-Brennelemente [90].

In den einzelnen Funktionsbereichen der Wiederaufarbeitungsanlage werden Spaltstoffe in heterogener Form als Brennelemente, Schwermetallasche sowie in homogener Form als Lösung gehandhabt. Die kritikalitätssichere Auslegung der einzelnen Prozeßeinheiten erfolgt nach unterschiedlichen, der jeweiligen Funktion angepaßten Kriterien. Das Kritikalitätskonzept soll dabei den Forderungen der nuklearen Sicherheit

- Sicherstellung der Unterkritikalität und
- Einhaltung des Störfallprinzips nach der DIN-Regel 25403 zur Verhinderung von Störfällen

genügen.

Dabei kann sowohl eine Einzelparameterbegrenzung als auch eine Kombination aus mehreren Faktoren zur Anwendung gelangen. Die Maßnahmen zur Gewährleistung der Unterkritikalität beruhen stets auf einer Begrenzung der Neutronenmultiplikation und müssen das sog. Double-Contingency-Prinzip erfüllen. Danach bedarf es mindestens zweier unabhängig voneinander, gleichzeitig wirkender und im bestimmungsgemäßen Betrieb nicht zu erwartende Ereignisabläufe, bevor Kritikalität erreicht werden kann [91,92].

Die Einzelparameter Spaltstoffmasse und Apparategeometrie spielen im Thoriumbrennstoffkreislauf die wohl wichtigste Rolle. Ihre Anwendung bedeutet im Vergleich zu niedrigangereicherten Brennelementkonzepten wesentlich geringere spezifische Anlagendurchsätze, was auf die Kosten durchschlägt. Die öfters empfohlene Alternative des Einsatzes sog. verdünnter Fließschemata mit stark herabgesetzten Spaltstofflösungskonzentrationen zeitigt den gleichen Nachteil höherer Anlagen - und in diesem Falle vor allem der Betriebskosten. Wenig zweckmäßig erscheint die Anwendung der homogenen Vergiftungsmethode [93]. Die Gewährleistung der Unterkritikalität leidet in diesem Fall unter den Gefahren einer unbeabsichtigten und unbemerkten Spaltstoffausfällung oder Anreicherung im Prozeßablauf. Viel empfehlenswerter

ist die Verwendung heterogener Neutronenabsorber, wo immer die Verfahrenstechnik dies zuläßt.

Eine eindeutige Philosophie, welches Konzept letztlich das optimale sein wird, wurde bisher noch nicht systematisch erarbeitet. Die besten Aussichten dürfte ein System besitzen, das die beiden Parameter Lösungskonzentration und Apparategeometrie in sinnvoller Kombination anwendet. Besondere Vorsicht muß dabei dem Betrieb der Gegenstrom-Extraktionsapparate (z. B. Mischabsetzer oder gepulste Kolonnen) gewidmet werden, weil es hier zu lokalen Spaltstoffanreicherungen im Waschteil der U/Th-Verteilungskaskade bzw. im unteren Teil der U-Rückextraktionskaskade kommen kann (Bildung eines sog. Uranberges) [83]. Die Konzentrationswerte können dabei das 2- bis 6-fache derjenigen am wässerigen oder organischen Apparateauslaß betragen.

Für das "trockene" Verbrennungs-Head-End sind es vermutlich die beiden Parameter Masse und Geometrie. Allerdings muß dann eine Wasserflutung bei Störfällen mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Die ausreichende Begrenzung der Neutronenmultiplikation muß durch Rechnungen nachgewiesen werden, deren Ausgangsdaten weitgehend durch experimentelle Untersuchungen abgesichert sind [94]. Dabei ist die Neutronenwechselwirkung zwischen benachbarten Komponenten und Systemen zu berücksichtigen. Inwieweit dem Abbrand an Spaltstoff Kredit gegeben werden darf, ist noch nicht abschließend festgelegt. Es fehlt bisher an einem zuverlässigen und genau messenden Reaktivitätsmonitor mit dem mit hoher Sicherheit ein zugelassener Höchstwert  $K_{\infty}^{\text{Het}}$  feststellbar ist. Entwicklungen dazu sind im Zusammenhang mit der LWR-Brennelement-Wiederaufarbeitung im Gange.

Bevor eine Detailauslegung einer Anlage oder eines Anlagenteils erfolgt, sollte eine thoriumkreislauf-spezifische Kritikalitäts-Parameterstudie durchgeführt werden. Zu beachten ist, daß die Annahme homogener Systeme im chemischen Prozeßteil nicht durchgängig gerechtfertigt ist, da eine Ansammlung von Bodensatz, Ausfällungen und Auflöserückständen zu unterstellen sind. Vor allem der Auflöser erfordert eine Einrichtung zur Inspizierung des Auflöserbodens auf gefährliche Spaltstoffablagerungen.

Ein Nachholbedarf besteht bezüglich einer theoretischen Durchdringung eines in sich geschlossenen Kritikalitätskonzeptes vor allem für den gesamten Solventextraktionsteil eines vom chemischen Verfahrensablauf her optimierten THOREX-Fließbildes. Empfehlenswert ist hierbei die Verwendung von Hafnium-Siebböden als Mittel der heterogenen Vergiftung bei den Pulskolonnen. Besonderer Vorkehrungen bedarf es auch beim Auflöser und der Speiselöse-einstellung. Bei der Verbrennungs-Headendstufe hingegen wurde schon in gewissem Umfange Vorarbeit geleistet [95].

Für das Eingangslager und die Zerkleinerungsanlage der Brennelemente sollte die Zuverlässigkeit des bereits für Abbrandmessungen am Reaktor vorhandenen Abbrandmonitor-Systems im Rahmen eines Versuchsprogramms nachgewiesen werden. Es muß das Double-Contingency-Prinzip erfüllen, d. h., die meßtechnische Gewährleistung, daß die Grenzgröße für den Multiplikationswert  $K_{\text{Het}}$  stets unterschritten wird und zwar ohne Kenntnis der Daten über Anfangsanreicherung und Abbrandgeschichte der zur Wiederaufarbeitung gelangenden Brennelemente.

## 7.7 Werkstoffe

Die Verarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe erfordert in der Regel die Verwendung fluoridhaltiger Salpetersäure als Löse-reagenz. Die stark korrosionsfördernde Wirkung der Fluoridionen wird zwar durch die Komplexbildung mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  oder auch dem in Lösung befindlichen  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  merklich herabgesetzt, gegenüber reiner  $\text{HNO}_3$  hat man jedoch mit einer stark verkürzten Lebensdauer der Apparate zu rechnen. Besonders unangenehm macht sich die Wirkung der Fluoridionen an der Phasengrenzfläche von Flüssigkeit und Gasraum bemerkbar. Die Ausbildung einer korrosionshemmenden Oxidschicht durch die Oxidationswirkung der  $\text{HNO}_3$  kommt hier kaum zustande.

Am meisten Wirkung zeigt das Fluoridion verständlicherweise im Auflöser und in den Verdampfern, die im allgemeinen bei Siedehitze betrieben werden. In den übrigen Prozeßanlagen und im Rohrleitungssystem treten nur vernachlässigbare Probleme auf. Inwieweit der vorwiegend in den HAW-Raffinatstrom gelangende

Fluoridanteil bei der Spaltproduktverglasung Probleme bereitet, wurde noch nicht genügend intensiv untersucht. Es muß befürchtet werden, daß bei lang andauernden Schmelzvorgängen, wie etwa im keramischen Glasschmelzofen, ein Großteil der Fluoridionen in das Abgassystem entweichen. Genauere Untersuchungen sind hier dringend vonnöten. Diese Frage spielt auch bei Pu-haltigen Brennstoffen, z. B. aus Schnellen Brutreaktoren, eine wichtige Rolle, da auch dort gegebenenfalls eine Verwendung eines Fluoridkatalysators unumgänglich sein kann.

In der Vergangenheit hat es nicht an Bemühungen gefehlt, genügend fluoridbeständige Werkstoffe ausfindig zu machen. Der üblicherweise in kerntechnischen Chemieanlagen verwendete Edelstahl, Werkstoff Nr. 4306, weist keine ausreichende Widerstandsfähigkeit auf. Bereits vor 20 Jahren wurden in den USA zwei angeblich geeignete Werkstoffe mit den Bezeichnungen 304 L und 309 SCb ausgewählt [96]. Die Entwurfsplanung im Rahmen des OECD-Dragon-Projektes sah den Edelstahl: 18 % Cr-13 % Ni-1 % Nb vor [55]. Auch in der Bundesrepublik Deutschland wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt, die zur Auswahl eines Si-legierten Co-Mo-Sonderstahls Antinit der Firma Boehler führten [97]. Siliziumhaltige Edelstähle haben den Nachteil der schweren Verarbeitbarkeit, insbesondere das Schweißverhalten ist schwierig.

In den Untersuchungen eingeschlossen wurden Titan und Titanlegierungen, die teilweise als besonders geeignet herausgestellt wurden. Es handelt sich dabei wohl um Fehleinschätzungen, denn in den Jülicher Versuchen wurde eine verbreitete Lochfraßanfälligkeit beobachtet. Auch Zirkonium, z. B. Zircaloy, weist unbefriedigende Eigenschaften auf. Bei Zircaloy-Legierungen wird der korrosive Angriff durch die Radiolyse der wässrigen Lösungen noch verstärkt. Der radiolytisch gebildete Wasserstoff führt teilweise zur Zr-Hydridbildung und beschleunigt die Korrosion. Der oxidative Materialabtrag liegt in der Größenordnung von 10 µm pro Jahr.

Fraglos reichen die bisherigen Forschungsarbeiten noch keinesfalls für eine endgültige Beurteilung aus. Es mangelt vor allem an einem systematisch durchgeführten Werkstoffauswahlprogramm.

## 8. RADIOAKTIVE ABFALLBEHANDLUNG

Gegenüber den Abfällen aus dem heute allgemein verbreiteten U/Pu-Brennstoffkreislauf treten bei thoriumhaltigen Brenn- und Brutstoffen im wesentlichen drei Sonderprobleme auf:

1. Die relativ aufwendige Abgasbehandlung im Verbrennungs-Head-End.
2. Die Konditionierung der SiC-Partikelhüllschichten.
3. Der Fluoridgehalt im HAW-Abfallstrom, der vom THOREX-Reagenz herrührt.

Darüber hinausgehende Besonderheiten sind nicht zu erwarten. Dies ist verständlich, da die meisten Abfallströme und -produkte mehr durch das Radionuklidinventar als durch die spezielle Ausgestaltung der Brennelemente bestimmt werden. Selbstverständlich bestehen im Nuklidinventar Th-haltiger Brennstoffe gewisse charakteristische Unterschiede gegenüber dem U/Pu-Kreislauf, die jedoch für die spezielle Abfallkonditionierung nur von untergeordneter Bedeutung sind. Systemspezifische F&E-Arbeiten sind mit Ausnahme der nachstehend aufgeführten Fragestellungen für den Thoriumkreislauf nicht notwendig.

### 8.1 Abgasbehandlung beim Verbrennungs-Head-End

Das Hauptproblem der Abgasreinigung stellt sich bei der Verbrennung des rund 20-fachen Moderatorgraphit-Überschusses durch die Bildung entsprechend großer  $\text{CO}_2$ - und CO-Mengen dar. Nähere Einzelheiten dazu wurden bereits in Abschnitt 3.3.5 behandelt. Eine Besonderheit ergibt sich aus der isotopen Kontamination des Verbrennungsabgases mit radioaktivem C-14. Möglichkeiten der Handhabung dieser Sonderproblematik wurden ebenfalls in dem genannten Abschnitt abgehandelt.

Das Verbrennungsabgas hat etwa die folgende mittlere Zusammensetzung:

Hauptbestandteile:	CO <sub>2</sub>	= 85 Vol.-%
	CO	= 14 Vol.-%
	(O <sub>2</sub> )	< (5 Vol.-%)
	H <sub>2</sub> O	= 0,1 Vol.-%

Spurenbestandteile (radioaktiv):	Xe	= 42 ppm
	Kr	= 18 ppm
	J <sub>2</sub>	= 1 ppm
	Cs-Aerosole	= 50 mg/cm <sup>3</sup>

Spurenbestandteile (inaktiv):	N <sub>2</sub>	= 50 ppm
	Ar	= 550 ppm
	CH <sub>4</sub>	= 30 ppm
	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	= 30 ppm
	SO <sub>2</sub>	= 6 ppm
	Cl <sub>2</sub>	= 2 ppm
	NO <sub>x</sub>	= 1 ppm
	NH <sub>3</sub>	= 0,5 ppm

Neben den Hauptbestandteilen CO<sub>2</sub> und wechselnden Mengen CO enthält es eine ganze Reihe teilweise radioaktiver Spurenbeimengungen. Der Wasserdampf ist in der Größenordnung von 10<sup>-2</sup> ppm Tritium-kontaminiert. Der Sauerstoffanteil sollte normalerweise weniger als 1 % betragen. Nur bei gestörtem Verbrennungsvorgang kann er Werte bis zu 5 % erreichen.

Für die integrierte Abgasbehandlung und -reinigung wurde im ICT der KFA in jahrelanger Arbeit das sog. AKUT-Verfahren (Aerosol-, Krypton- und Tritiumabtrennung) entwickelt und erprobt. Die Untersuchungen sind inzwischen weitgehend abgeschlossen. Die Ergebnisse werden in einem zusammenfassenden Bericht im Jahre 1984 dokumentiert.

Die Versuchsanlage mit einem Durchsatz von 10 Nm<sup>3</sup>/h besteht aus einem Niederdruckteil ( $p \leq 1,5$  bar), in welchem die Spurenbestandteile außer Kr und Xe entfernt werden und einem Hochdruckteil ( $p \leq 100$  bar), der der Anreicherung und Abtrennung von Kr-85 dient.

Im Niederdruckteil erfolgt zunächst eine Entfernung von Aerosolen durch elektrostatische Filterung. Das Gas passiert dann ein HEPA-Filter bevor das Jod und Chlor auf bewährte Art und Weise

an  $\text{AgNO}_3$ -imprägniertem Spezialfiltermaterial (AC-6120) chemisch sorbiert wird. Daran anschließend wird das aus Chlorverunreinigungen des Graphits durch eine (n,p)-Reaktion gebildete Aktivierungsprodukt S-36 an dem  $\text{SO}_2$ -spezifischen Sorbents Zeolon 900-Na adsorbiert. Es folgt eine katalytische Oxidationsstufe, die CO in  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{H}_2$  ( $\text{T}_2$ ) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{HTO}$  umzuwandeln in der Lage ist. Nach der Adsorption des Wassers an einem 3 A Molekularsieb kann jetzt im Hochdruckteil der Anlage eine Tieftemperaturreaktifikation des vorgereinigten Gasgemisches  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Kr(Xe) erfolgen [14,98].

Die bislang erworbenen Kenntnisse reichen für eine Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens aus. Für eine abschließende Bewertung empfiehlt sich allerdings die heiße Erprobung des Verfahrens im Pilotmaßstab. Sie war ursprünglich im Rahmen des JUPITER-Projektes vorgesehen, unterblieb dann aber wegen der auf unabsehbare Zeit aufgeschobenen Weiterführung des Vorhabens.

Die Reinigung des Auflöserabgases thoriumhaltiger Kernbrennstoffe unterscheidet sich im Prinzip kaum von derjenigen anderer Brennelementkonzepte. Eine typische Zusammensetzung des Abgases sieht etwa folgendermaßen aus:

$\text{N}_2$	= 75,4 Vol.-%
$\text{O}_2$	= 20,3 Vol.-%
$\text{H}_2\text{O}$	= 1,5 Vol.-%
Xe	= 1,06 Vol.-%
Ar	= 0,9 Vol.-%
$\text{NO}_x$	= 0,5 Vol.-%
Kr	= 0,16 Vol.-%
$\text{H}_2, \text{J}_2, \text{CO}_2, \text{C}_m\text{H}_n$	= <0,1 Vol.-%

Intensive Untersuchungen dazu wurden im Zusammenhang mit der Entwicklung des AKUT-Verfahrens durchgeführt. Die kryogene  $^{85}\text{Kr}$ -Abtrennung erfordert eine vorherige Entfernung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{O}_2$ -Anteile aus dem Auflöserabgas bis auf Gehalte unterhalb 1 ppm, um Betriebsstörungen auszuschließen. Als geeignete Methoden wurden sowohl die katalytische als auch die thermische flammlose Reduktion mit  $\text{H}_2$  oder  $\text{NH}_3$  ausprobiert und als gleichermaßen brauchbar erkannt [99].



## 8.2 Konditionierung der SiC-Schalen

Eine Abfallsorte, die zwar nicht spezifisch für den Thoriumkreislauf ist, aber trotzdem häufig in Zusammenhang mit dem Hochtemperaturreaktor und dem Thorium Einsatz genannt wird, sind die SiC-Schalen, die bei der Head-End-Behandlung typischer HTR-Brennelemente anfallen. Die SiC-Beschichtungen der HTR-Brennstoffpartikeln bleiben neben der Schwermetallasche nach der Verbrennung des gesamten Kohlenstoffs zurück. Die Trennung Schwermetallasche und SiC-Schalenbruch kann am einfachsten durch eine Windsichtung geschehen. Allerdings erzielt man auf diesem Wege keine absolut saubere Trennung. Die Schwermetallasche enthält als Spurenbeimengung tolerierbare Anteile an SiC, die dann dem Auflöserückstand bzw. dem Feedklärschlamm folgen und diesen Abfallströmen zuzuschlagen sind.

Eine vollständige Trennung läßt sich zwar in einem Schritt durch eine Säurelaugung mit THOREX-Reagenz erreichen, allerdings zu Lasten einer geringen Mitauflösung von Si, welches später im Prozeßverlauf infolge Niederschlagsbildung zu Störungen führen kann. Deshalb, und aus Gründen der verfahrenstechnischen Einfachheit, scheint der erstgenannte Weg der bessere zu sein.

Das in dem SiC-Schalenbruch enthaltene Nuklidinventar interessiert aus zweierlei Gründen:

1. sollte der Anteil an wertvollem Spaltstoff möglichst gering sein, um wirtschaftliche Nachteile zu vermeiden und
2. muß man das Radionuklidinventar verlässlich kennen, um eine Kategorisierung dieses Abfallstroms vornehmen zu können.

Der durch Kernrückstoßeffekte aus den Oberflächenschichten der Brennstoffpartikelkerne in die innere poröse PyC-Schicht hineingeschossene Nuklidanteil (Aktiniden und Spaltprodukte) wird in dieser mindestens 30 µm dicken Schicht gestoppt. Dieser Materialanteil geht jedoch nicht verloren, denn er gelangt nach dem Abbrennen der PyC-Schicht als feiner Ascherückstand in die Auflösestufe. Leichter diffundierbare Spezies dringen je nach Be-

triebs- und chemischen Randbedingungen in mehr oder minder großen Anteilen bis in die SiC-Schicht vor. Die SiC-Schalen widerstehen dem Verbrennungsprozeß. Folglich bleiben auch die darin eingeschlossenen Spuren-Nuklidanteile unversehrt erhalten, d. h. sie gelangen in den Abfall.

Durch radiochemische Analysen an abgebrannten Brennstoffpartikeln wurden die vorherrschenden Verhältnisse ausführlich studiert. Die folgende Auflistung illustriert die wichtigsten Ergebnisse (Meßwerte bezogen 7 a nach Bestrahlungsende) [30].

Die Meßergebnisse zeigen mehrere interessante Befunde. Man kann zwei Sorten von Radionukliden erkennen, solche die relativ leicht diffundieren und solche die kaum mobil sind. Erwartungsgemäß liegen die Nuklidanteile in der porösen PyC-Schicht deutlich höher als in der SiC-Schicht, wenn es sich um die kaum mobilen Aktiniden und eine Reihe von Spaltprodukten geht. Sie gelangen vorwiegend durch Kernrückstoßeffekte in diese poröse PyC-Schicht.

Nuklid	Spezifische Radioaktivität			Prozentuale Radioaktivität des Gesamtanteils in Partikeln in der SiC-Schicht
	Innere poröse PyC-Schicht [mCi/g SM]	SiC-Schicht [mCi/g SM]	[mCi/g SiC]	
H 3	0,9	0,3	2,1	0,3
Kr 85	8,6	-	-	nicht nachweisbar
Sr 90	1,4	1,2	8,4	1,6
Ru 106	nicht gemessen	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	0,5
Sb 125	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	1,3
Cs 134	1,3	1,1	7,8	10,4
Cs 137	9,1	7,7	54,8	8,8
Ce 144	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,1
Eu 154	nicht gemessen	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,1
Eu 155	nicht gemessen	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,1
Pu 239/240	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,05
Pu 238/Am 241	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,07
Cm 242	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,05
Cm 244	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,05

Bemerkenswert ist die beobachtete hohe Mobilität von Cäsium und Strontium. Hier sind die gemessenen Nuklidgehalte in beiden Schichten etwa gleich hoch und übersteigen in den absoluten Werten die Durchschnittsgehalte um ein Mehrfaches. Beim Cäsium erreichen die Werte in beiden Schichten zusammen rund 20 % des insgesamt gebildeten Spaltcäsiums. Damit wird der Gehalt an Cäsium in der SiC-Schicht bestimmend für die Radioaktivität dieses Materials. An zweiter Stelle folgt Strontium mit etwas weniger als 2 % des Gesamtstrontium-Inventars. Nicht viel weniger beträgt der Anteil an Antimon. Ein weiteres Element, das noch deutlich über dem Durchschnitt liegt, ist das Ruthenium.

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Nachbestrahlungsuntersuchungen an beschichteten Hochtemperatur-Brennstoffpartikeln [100]. Bekannt sind die hohe Mobilität insbesondere von Cäsium, aber auch von Strontium und einigen anderen Elementen, z. B. Ag und Sb. Um diese Elemente wirksam zurückzuhalten und um eine Kontamination des Heliumkühlkreislaufes weitgehend zu unterbinden, werden die Mehrfachbeschichtungen eingesetzt. Vor allem die SiC-Beschichtung zeigt ein sehr gutes Rückhaltevermögen für die Alkali- und Erdalkalielemente. Die Mehrzahl der Spaltprodukte und alle Aktiniden weisen demgegenüber nur geringe Konzentrationen in den SiC-Schalen auf. Ihre Gehalte machen etwa 0,05 bis 0,1 % des Gesamtinventars aus.

Bei den Heißzellenversuchen wurde festgestellt, daß beim Abbrennen der inneren porösen PyC-Schicht fast das gesamte sich in dieser Beschichtung befindliche Radionuklidinventar in feinstverteilter Form mit dem Gasstrom weggetragen wird. Es handelt sich dabei offensichtlich um kleinste Feststoffpartikeln, jedoch um keine gasförmigen Verbindungen. Die Feinststäube lassen sich wieder relativ leicht abscheiden, je nach Gasgeschwindigkeit geschieht dies in den Abgas- bzw. Kondensationsleitungen. Die in den SiC-Schalen befindlichen Radionuklide sind fest im Kristallgefüge eingebunden. Bei der kurzen Glühbehandlung werden sie nur zu einem sehr geringen Prozentsatz in das Abgas freigesetzt.

Die Freisetzungsrates von rund einem Drittel des insgesamt gebildeten Kr-85 während des Aufbrechens der Partikeln und Glühens der Schalen entspricht den bisherigen Erkenntnissen. Das aus dem  $\text{UO}_2$ -Kristallgitter auswandernde Edelgas sammelt sich in der

porösen Kohlenstoffschicht. Ein Großteil der Kr-Atome bleibt jedoch fest im  $\text{UO}_2$ -Gitter eingeschlossen. Eine hundertprozentige Edelgasfreisetzung geschieht erst bei der Brennstoffauflösung in Salpetersäure [101].

Überraschend ist der unerwartet hohe Tritiumgehalt der sowohl in der inneren PyC-Schicht als auch in den SiC-Schalen gefunden wurde. Bei der Endlagerung muß dem Verhalten des Tritiums besondere Beachtung geschenkt werden, vor allem im Hinblick auf den Strahlenschutz während der Betriebsphase.

Mit den dargelegten Informationen ist jetzt eine eindeutige Kategorisierung der SiC-Schalen im Hinblick auf deren Endbeseitigung bzw. Endlagerung möglich. Von entscheidender Bedeutung ist neben der Radioaktivität die Radiotoxizität der einzelnen Isotope. Hierbei spielen die langlebigen  $\alpha$ -Strahler eine wichtige Rolle. Hingegen üben die Gehalte an Spaltprodukten, die fast ausschließlich  $\beta/\gamma$ -Strahler mit vergleichsweise viel kürzeren Halbwertszeiten sind, einen viel geringeren Einfluß auf die Gesamtradiotoxizität aus.

Mit der gefundenen durchschnittlichen  $\beta/\gamma$ -Radioaktivität in der Größenordnung zwischen 50 bis 100  $\mu\text{Ci/g}$  fällt das Abfallprodukt SiC-Schalen in den Grenzbereich zwischen mittel- und hochradioaktiv. Die Wärmeentwicklung des Abfalls ist im Hinblick auf Sicherheitsbetrachtungen nicht mehr zu vernachlässigen. Eine ausreichende Kühlung bzw. Wäremabfuhr im Endlager muß gewährleistet sein.

Für eine Abfallkonditionierung scheiden Zement-, Kunststoff- und Bitumenprodukte weitgehend aus. Die Radiolysegasbildung dürfte bei allen Produkten zu hohe Werte annehmen. Eine Einbettung in geschmolzenes Glas ist nach orientierenden Vorversuchen wenig erfolgversprechend [102]. SiC-Schalen zeigen in einer Borosilikatglasschmelze eine schlechte Benetzbarkeit. Außerdem weisen Schmelze und SiC-Produkt nahezu gleiche Dichten auf, deshalb schwimmen die SiC-Schalen fast vollständig auf der Glasschmelze auf. Da SiC außerdem in einer Borosilikatglasschmelze praktisch unlöslich ist, läßt sich kein homogenes Endlagerprodukt herstellen. Mechanisch und chemisch zufriedenstellende Produkte lassen sich durch Heißpressen und -sintern der SiC-Schalen, die

homogen mit Glaspulver oder keramischen Massen wie Kaolin, Perovskit, etc. vermischt wurden, in guter Qualität herstellen. Praktische Erfahrungen liegen aber bisher nur in geringem Umfange vor.

Eine Abfallklassifizierung hat sich vor allem auch am Gehalt von Alpha-Strahlern zu orientieren. Nach einer Abklingzeit von 5-8 Jahren, wie sie wohl bis zur Endlagerung für ein künftiges Abfallmanagement in Betracht gezogen wird, ist hauptsächlich der Gehalt an Pu-238 aktivitätsbestimmend. Daneben sind noch die Isotope Am-241 und Cm-244 von Bedeutung. Die übrigen Aktiniden sind demgegenüber von untergeordnetem Einfluß auf die  $\alpha$ -Radioaktivität des Abfallproduktes.

Man kann davon ausgehen, daß das Abfallprodukt SiC-Schalen mit einem mittleren Gehalt an  $\alpha$ -Strahlern von 20-30  $\mu\text{Ci/g}$  nach 7 Jahren Abkühlzeit in die Kategorie  $\alpha$ -haltig eingestuft werden muß. Ein oberer Grenzwert für ein " $\alpha$ -freies" Abfallprodukt wurde bislang weltweit noch nicht festgeschrieben. Es sind Werte von minimal 10 nCi/g bis 200 nCi/g im Gespräch [103].

Ohne Zweifel also liegt ein  $\alpha$ -Strahlergehalt von etwa 20.000 nCi/g bzw. 20  $\mu\text{Ci/g}$  klar oberhalb dieser Kategorie. Selbst wenn durch eine Konditionierung eine Verdünnung um den Faktor 50 erfolgt, wird der Grenzwert noch immer überschritten. Auf der anderen Seite ist festzuhalten, daß die SiC-Hüllen keinen  $\alpha$ -Abfall im klassischen Sinne darstellen, wie er etwa in Brennelementfabriken oder teilweise in Wiederaufarbeitungsanlagen anfällt. Im Sinne einer Dreiklasseneinteilung:

$\alpha$ -frei,  $\alpha$ -haltig,  $\alpha$ -Abfall,

sind die SiC-Schalen in die mittlere Kategorie einzustufen.

### 8.3 Fluoridgehalt im HAW-Abfallstrom

Eine mögliche Erschwernis bei der Spaltproduktverfestigung kann aus dem Fluoridgehalt der fast ausnahmslos salpetersauren Lösungen erwachsen. Wie bereits mehrfach erwähnt, wird zur Auflösung reinen Thoriumoxids bzw. von (Th,U)-Mischoxiden ein Gemisch aus  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{F}_2$  benötigt. Es ist davon auszugehen, daß

die dem Lösereagenz zugesetzten Fluoridionen zum größten Teil in den HAW-Raffinatstrom gelangen. Geringere Anteile können vor allem bei der Speiselösungseinstellung und in den Zwischenverdampfern in die jeweiligen Abgasströme entweichen. Aus diesen werden sie weitgehend mit Hilfe von Naßwäschern entfernt oder an Feststofffiltern sorbiert.

Eine systematische Untersuchung über den quantitativen Verbleib des Fluorids während des gesamten chemischen Trennungsgangs wurde bisher noch nicht angestellt. Die vorhandenen Kenntnisse beruhen auf mehr zufälligen Beobachtungen. Interessieren tut in erster Linie die mögliche Fluoridverflüchtigung bei der Spaltproduktverglasung. Auch hier ist davon auszugehen, daß die ins Abgas freigesetzten Fluoridionen in den Filtereinrichtungen weitgehend zurückgehalten werden. Unter Umständen empfiehlt sich die Installation eines speziellen Fluorid-Wäschers. Problematisch ist dann allerdings wieder die Konditionierung des resultierenden Sekundärabfalls.

Eine Fluoridemission muß aus Umweltschutzgründen auf ein Mindestmaß herabgedrückt werden. Ein radiologisches Problem besteht hingegen nicht.

Auf die Qualität der Glasprodukte übt der relativ geringe Fluoridgehalt keinen meßbaren negativen Einfluß aus. Als unangenehmste Wirkung ist die erhöhte Werkstoffkorrosion an allen Stellen, die mit gasförmiger HF bzw. wässriger HF-Dampfphase in Berührung kommen, zu bezeichnen.

Normale Edelstähle weisen gegenüber Fluoridionen, insbesondere in feuchter Atmosphäre, eine Anfälligkeit gegenüber Lochfraß auf. Demgegenüber tritt die Gefahr der Flächenkorrosion in den Hintergrund. Fluoridbeständige Sonderstähle werden zwar immer wieder angepriesen, der Nachweis ihrer Eignung im kerntechnischen Einsatz steht aber bislang noch aus. Besonders störend ist die korrosive Wirkung auf Ventile und Armaturen.

Zwei Themen bedürfen demnach noch einer intensiveren Erforschung:

1. der detaillierte Nachweis des Verhaltens und Verbleibs des mit dem THOREX-Reagenz in den Wiederaufarbeitungsprozeß eingebrachten Fluorids;

2. umfassende Korrosionsuntersuchungen zur Beherrschung der fluoridhaltigen Medien, insbesondere in den Abgasströmen.

Schließlich scheint es angezeigt, die bisherigen positiven Befunde hinsichtlich der Unbedenklichkeit geringer Fluoridgehalte auf die Qualität der Endlagerprodukte durch abschließende Experimente zu erhärten.

#### 8.4 Direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente

Eine Entsorgung abgebrannter thoriumhaltiger Brennelemente ist grundsätzlich auch über eine direkte Entsorgung möglich, ungeachtet der Tatsache, daß dieser Weg aus Gründen der Ressourcenschonung nicht angestrebt werden sollte. Dabei wird auf eine Behandlung der Brennelemente hinsichtlich Volumenverminderung oder chemische Stofftrennung gänzlich verzichtet. Zur Gewährleistung des Langzeit-Sicherheitsabschlusses von der Biosphäre wird allerdings eine zusätzliche Einschlußbarriere gefordert.

Die wohl wirksamste Maßnahme ist das Einbringen der gesamten Brennelemente in einen gasdicht verschließbaren Behälter aus korrosionsbeständigem Material. Am besten geeignet sein dürften dicke Metallbehälter in ein- oder zweischaliger Bauweise, die neben der Korrosionsbeständigkeit auch die dem Gebirgsdruck widerstehende mechanische Festigkeit aufweisen. Der Behälter sollte ein redundantes Doppeldeckelsystem besitzen und selbstabschirmend für die radioaktive Strahlung sein. Die radioaktive Zerfallswärme muß durch Konvektion mit der Umgebungsluft jederzeit störungsfrei abgeführt werden.

Am Endlagergut, d. h. an den abgebrannten Brennelementen müssen zwecks Erstellung umfassender Sicherheitsanalysen endlagerrelevante Auslaugversuche durchgeführt werden. Untersuchungen zum Verhalten der Brennelemente beim Störfall Wasser- bzw. Laugeneinbruch in das Endlager müssen unter möglichst wirklichkeitsgetreuen Randbedingungen simuliert werden. Dabei sind vor allem die Lösungszusammensetzung, Temperatur und der am Endlagerort vorherrschende hydrostatische Druck zu berücksichtigen [104].

Aus den bisherigen Untersuchungen ist bereits bekannt, daß die Nuklidfreisetzung aus den defekten Partikeln quellthermbestimmend ist, wo hingegen diffusionskontrollierte Vorgänge praktisch vollständig in den Hintergrund treten. In anderen Worten heißt dies, daß umfangreiche Auslaugversuche an intakten Brennstoffpartikeln mit unbeschädigten PyC-SiC-Beschichtungen weitgehend entbehrlich sind. Ausschlaggebend ist in erster Linie die Partikelbeschichtungsbruchrate und die Desorptionsgeschwindigkeit der aus den Schwermetallpartikelkernen in die Beschichtungsmaterialien bzw. in den Matrixgraphit freigesetzten Radionuklide. Von Bedeutung sind dabei im wesentlichen die stark mobilen Radionuklide der Alkali- und Erdalkalielemente sowie Ruthenium, Tellur und vermutlich Technetium.

In zweiter Linie interessieren mögliche Komplexierungsreaktionen der Aktiniden unter der Einwirkung von Salzlaugen, wiederum an defekten Brennstoffpartikeln bzw. nackten Brennstoffkernen. Mögliche Aktiniden-Mobilisierungsvorgänge spielen bei thoriumhaltigen Brennstoffen eine ebenso wichtige Rolle wie bei allen anderen Brennstofftypen. Dort laufen bereits entsprechende Untersuchungen.

Für den Zeitraum 1984 - 1988 ist ein umfangreiches Forschungs- und Entwicklungsprogramm zur Erprobung der direkten Endlagerung von HTR-Brennelementen im Versuchsbergwerk ASSE vorgesehen [105].



## 9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Critoph:  
Effective Cross Sections for U-235 and Pu-239. Report CRRP-1191 (1964) siehe auch: Report BNL-325, 3 ed., Vol.1, June 1973
- [2] P. Engelmann, U. Hansen, G. Kolb, D. Leushacke, E. Teuchert, H. Werner:  
Potential der Thorium-Nutzung im Hochtemperaturreaktor. Uranverbrauch und Kosten langfristiger HTR-Strategien im Vergleich zu LWR und SBR. Bericht JÜL-1612 (1979) 91 S.
- [3] Oak Ridge National Laboratory:  
The Economics and Utilization of Thorium in Nuclear Reactors. Report ORNL-TM-6332, Technical Annex 1 (1978)
- [4] E. Critoph:  
The Thorium Fuel Cycle in Water-Moderated System. Int. Conf. on Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salzburg/Austria, IAEA-CN-36/177 (1977)
- [5] R.K. Lane, C.H. George, R.C. Dahlberg:  
Comparative Fuel Utilization in the HTGR and PWR. Report Gulf-GA-A 12 592 (1973)
- [6] B. Richter, Hrsg.:  
HTR-Statusbericht 26. September 1978. Tagungsband zur Informationsveranstaltung der KFA Jülich und ihrer Projektpartner über den Stand der Entwicklung des Hochtemperaturreaktors. Bericht Jül-Spez-21 (1978) 176 S.  
ISSN 0343-7639
- [7] S. Brandes, W. Theymann:  
Wahlmöglichkeiten beim HTR-Brennstoffzyklus. Atomwirtschaft/Atomtechnik 27 (1982) 28-30
- [8] H.U. Brinkmann:  
Demonstration der sicheren Zwischenlagerung von HTR-Brennelementen in Transport-/Lagerbehältern aus Sphäroguß. Interner KFA-Bericht, HBK-TN 3/83 (1983) 21 S.

- [9] HBK-Projekt, KFA-Jülich:  
Projektbericht 1982. Interner Bericht Entwicklungsgemeinschaft HTR, KFA-HBK-IB-1/83 (1983)
  
- [10] H.C. Rathvon, A.G. Blasewitz, R. Maher, J.C. Eargle, A.E. Wible:  
Recovery of  $^{233}\text{U}$  from Irradiated Thoria. Proc. 2nd. Int. Fuel Cycle Symp., Gatlinburg, Tennessee, May 3-6, 1966; CONF-660524 (1966) 765-824
  
- [11] L.M. Ferris, A.H. Kibbey:  
SULFEX-THOREX and DAREX-THOREX Process for the Dissolution of Consolidated Edison Power Reactor Fuel. Laboratory Development. Report ORNL-2934 (1960)
  
- [12] H.H. Goode, J.R. Flanary:  
Dissolution of Irradiated Stainless-steel-clad  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  in Fluoride-catalyzed Nitric Acid Solutions-Hot-cell Studies. Report ORNL-3725 (1965)
  
- [13] N.G. Hoogen, E.R. Merz:  
Evaluation of Potential Head-End Procedures for Graphite-containing Fuel Elements. Nuclear Technology 61 (1983) 380-387
  
- [14] H. Barnert-Wiemer, B. Bendick, B. Juergens, A. Nafissi, H. Vygen:  
Test Results in the Treatment of HTR Reprocessing Off-Gas. Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver/USA, August 2-5 (1982)
  
- [15] H. Bonka:  
Strahlenexposition durch radioaktive Emissionen aus kerntechnischen Anlagen im Normalbetrieb. Verlag TÜV-Rheinland, Köln (1981) 495 S.
  
- [16] P.C. Schmidt:  
Alternativen zur Verminderung der C-14-Emission bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen. Bericht JÜL-1567 (1979) 108 S.

- [17] R. Böhnert, G. Kaiser, E. Merz:  
Process parameters of fluidized-bed burning of graphite from HTGR fuel elements. Advances in Chemistry, Ser. No. 133, Chem. Reaction Eng. II (1974) 25-33
- [18] H. Kronschnabel:  
Entwicklung eines trocken-mechanischen Graphitabtrennverfahren und Beseitigung des abgetrennten Kohlenstoffs für die Wiederaufarbeitung kugelförmiger HTR-Brennelemente. Bericht JÜL-1762 (1982) 150 S., ISSN 0366-0885
- [19] R. Koch:  
Zur mechanischen Desintegration von HTR-Brennelementkugeln durch Einsatz eines Hochdruck-Wasserstrahlverfahrens. Dissertationsarbeit (1984). In Bearbeitung
- [20] J. Hartwig, K.H. Ulrich:  
Aufarbeitung bestrahlter, thoriumhaltiger Kernbrennstoffe. Techn. Mitteil. Krupp Forschungsber. 27 (1969) 27-36
- [21] E. Merz, H. Scharf:  
Zum Verhalten von Spalt-Cäsium in graphithaltigen Brennelementen. Kernenergie 17 (1971) 287-292
- [22] J. Bohnenstingl, H. Gebhardt, M. Laser, G. Loßmann:  
CHLORINEX: Entwicklung eines Verfahrens zur Hochtemperaturchlorierung von thoriumhaltigen Kernbrennstoffelementen als Head-End-Stufe der Wiederaufarbeitung. Bericht JÜL-1129-CT (1974)
- [23] F. Calori, A. Compagnone, O. Nepi, G. Orsenigo:  
An Experimental Investigation and Assessment of Reprocessing and Refabrication of High Temperature Reactor Fuel. Part 3, Specifications. Report Dragon Project 461 (1967)
- [24] M.J. Bradley, L.M. Ferris:  
Recovering Uranium from Graphite Fuel Elements. Ind. Eng. Chem. 53 (1961) 279-281

- [25] E. Merz:  
Aufarbeitung bestrahlter Brenn- und Brutstoffe aus Thorium-Reaktoren. Atomwirtschaft/Atomtechnik 13 (1968) 417-421
- [26] H. Tischer:  
Die Wirbelschichtverbrennung des Brennelementgraphits im Überdruck in einer Großanlage zur Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Hochtemperaturreaktoren. Bericht JÜL-1574 (1979) 137 S.
- [27] F.A. Schwarz, J.B. Strand, H.E. Tischer:  
US/FRG Cooperative HTGR Program Joint Fuel Processing Demonstration JFPD Preliminary Tests at General Atomic Company. Report GA-A 15841 (1980)
- [28] N.D. Holder, N. Holder, N. Hoogen:  
FRG-100 % Broken LEU-Particles Tests at GA Technologies, San Diego, CA. Report GA-A 17259 (1983)
- [29] H.G. Aschhoff, F.A. Schwarz, J. Wolf, R.N. Drake, N.D. Holder, W.S. Rickman:  
Head-End Treatment of  $\text{UO}_2$ -Triso-HTR-Fuel Elements. Jahrestagung Kerntechnik'82, Mannheim 4.-6. Mai 1982 (1982) 373-375
- [30] H.G. Aschhoff:  
Untersuchung zum Verhalten TRISO-beschichteter  $\text{UO}_2$ -Kerne im Verbrennungs-Head-End sowie die experimentelle Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung in bestrahlten Partikeln. Bericht JÜL-1857 (1983) 109 S. ISSN 0336-0885
- [31] R.W. Glass, P.A. Haas, R.S. Lowrie, M.E. Whatley:  
HTGR Head End Processing: A Preliminary Evaluation of Process for Decontaminating Burner Off-Gas. Report ORNL-TM-3527 (1972) 53 S.
- [32] N. Hoogen:  
Vergasung des HTR-Brennelementgraphits als Head-End-Verfahren bei der Wiederaufarbeitung. Bericht JÜL-1754 (1981) 1125 S. ISSN 0366-0885

- [33] J.R. Flanary, J.H. Goode, M.J. Bradley, M.J. Ullmann, L.M. Ferris, G.C. Wall:  
Hot-Cell Studies of Aqueous Dissolution Processes for Irradiated Carbide Reactor Fuels. Report ORNL-3660 (1964)
- [34] H. Bokelund, M. Caceci, W. Müller:  
Probleme der Auflösung von Uran-Plutonium-Mischcarbid in Salpetersäure. Fresenius Z. Anal. Chem. 306 (1981) 121-124
- [35] W.D. Bond:  
Dissolution of Sintered Thorium-Uranium Oxide Fuel in Nitric Acid-Fluoride Solutions, Report ORNL-2519 (1958)
- [36] E. Zimmer, E. Merz:  
Zur Auflösung von (Th,U)O<sub>2</sub> durch HNO<sub>3</sub>. Fachgruppentagung "Kern-, Radio- und Strahlenchemie der GdCh", Karlsruhe, 20.-24.9.1982. Tagungsbericht (1982)
- [37] L.M. Ferris, K.S. Warren, J.W. Ullmann:  
Combustion-Dissolution Experiments with Irradiated Graphite-Base Reactor Fuel Containing Carbon-Coated Thorium-Uranium Dicarbide Particles. Report ORNL-TM-688 (1963) 14 S.
- [38] F.G. Bodewig, G. Kaiser:  
Dissolution of HTGR-fuel in nitric acid solutions. Bericht JÜL-733-CT (1971) 23 S.
- [39] E.R. Russell, M.L. Hyder, W.E. Prout, C.B. Goodlett:  
A Sol-Gel Thorium Oxide with Improved Dissolving Characteristics. Nucl. Science and Engineering 30 (1967) 20-24
- [40] R.E. Blanco:  
Dissolution and Feed Adjustment. Symp. on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brüssel/Belgien, TID-7534, Bk 1 (1958) 22-44
- [41] E. Zimmer, E. Merz:  
Chemical Processing of HTR Fuels applying various THOREX Flowsheets. Bericht JÜL (1984) in preparation

- [42] C.A. Brown:  
Solvent Extraction and Feed Preparation for HTGR Fuel Reprocessing-Interim Development Report. Report GA-A-13858 (1976) 51 S.
- [43] R.H. Rainey, J.G. Moore:  
Laboratory Development on the Acid THOREX process for Recovery of Thorium Reactor Fuel. Nucl. Science and Engineering 10 (1961) 367-371
- [44] R. Odoj, E. Merz, R. Wolters:  
Effect of Denitration on Ruthenium Volatilization. Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 2, Clyde J.M. Northrup, Ed., Plenum Publ. Corp., New York, N.Y. (1980) 911-917
- [45] E. Zimmer, G. Schröder, H.J. von Wachtendonk:  
Verfahrenstechnische Probleme der Wiederaufarbeitung. Bericht JÜL-CONF-30, (1979) 28-41
- [46] D.E. Ferguson, E.L. Nicholson:  
Summary Report for the 23 Pilot Plant Program. Report ORNL-715 (1950)
- [47] F. Baroncelli, G. Calleri, A. Moccia, G. Scibona, M. Zifferero:  
The EUREX Process: Processing of Irradiated U-Al Alloys by Amine Solvent Extraction. Nucl. Science Eng. 17 (1963) 298-308
- [48] W.O. Haas, Jr., D.J. Smith:  
THOREX Development at KAPL. Report KAPL-1306 (1956)
- [49] A.T. Gresky:  
Solvent Extraction Separation of  $^{233}\text{U}$  and Thorium from Fission Products by Means of Tributyl Phosphate. Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 8 (1956) 505-510
- [50] R.H. Rainey, A.B. Meservey, R.G. Mansfield:  
Laboratory Development of the THOREX Process. Report ORNL-2591 (1959)

- [51] E.M. Shank:  
Operation of the THOREX Pilot Plant with highly Irradiated Thorium. Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 2 (1956) 279-301
- [52] R.R. Jackson, R.L. Walser:  
PUREX Process Operation and Performance, 1970 Thorium Campaign. Report ARH-2127 (1977)
- [53] D.A. Orth:  
Savannah River Plant Thorium Processing Experience. Nuclear Technology 43 (1979) 63-74
- [54] R.H. Rainey, J.G. Moore:  
Laboratory Development of the Acid THOREX Process for Recovery of Consolidated Edison Thorium Reactor Fuel. Report ORNL-3155 (1962)
- [55] G.D. Short, G. Orsenigo, E. Römberg:  
Reprocessing of Uranium-Thorium Fuel for High-temperature Gas-cooled Power Reactors, Proc. 2nd, Int. Fuel Cycle Symp., Gatlinburg, Tennessee, May 3-6, 1966; CONF-660524 (1966) 617-645
- [56] L. Küchler, L. Schäfer, B. Wojtech:  
Labor- und Heißzellenversuche über die Anwendbarkeit des "sauren" THOREX-Prozesses zur Wiederaufarbeitung hochabgebrannter thoriumhaltiger Kernbrennstoffe. Kerntechnik 12 (1970) 327-333
- [57] L. Küchler, L. Schäfer, B. Wojtech:  
Der THOREX-Zweistufenprozeß zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe mit hohem Abbrand. Kerntechnik 13 (1971) 319-322
- [58] G.W. Reddick:  
Solvent Extraction in HTGR Reprocessing. Interim Development Report. Report GA-A-13835 (1976)

- [59] E.R. Merz, G. Kaiser, E. Zimmer:  
Progress in the Th-<sup>233</sup>U Recycle Technology. Amer. Nucl. Soc. Topical Meeting, Gatlinburg, Tennessee; CONF-740501 (1974) 268-287
- [60] F.L. Culler:  
Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket Materials by Solvent Extraction. Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 9 (1956) 464-483
- [61] O. Coenegracht, G. Kaiser, E. Merz:  
Abtrennung von Protaktinium aus salpetersauren Kernbrennstofflösungen durch Adsorption an Vycor-Glas. Kerntechnik 14 (1972) 526-532
- [62] E. Zimmer, H. Ringel:  
Kontinuierlich arbeitende Sorptions/Desorptions-Kolonnen für die Abtrennung von Protaktinium aus Kernbrennstofflösungen. Chemie-Ing. Techn. 47 (1975) 710-712
- [63] J.H. Goode, J.G. Moore:  
Adsorption of Protactinium on Unfired Vycorglass. Final Hot-Cell Experiments. Report ORNL-3950 (1967)
- [64] T.H. Sidall III:  
Extraction of Thorium Nitrate from Nitric Acid by TBP-Ultrasene. Report DP-181 (1956)
- [65] T.H. Sidall III:  
A Rationale for the Recovery of Irradiated Uranium and Thorium by Solvent Extraction. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 17 (1958) 339-347
- [66] A.J. Weinberger, D.L. Marley, D.A. Constanzo:  
A Solvent Extraction of the Thorium Nitrate, Nitric Acid, Tri-Butyl Phosphate/Dodecane System. Report ORNL-TM-6337 (1978)
- [67] H.A.C. McKay:  
Tributylphosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. Progr. Nucl. Energy Ser. III, Process Chemistry 1 (1956) 122-129; sowie I. Inorg. Nucl. Chem. 6 (1958) 328-333



- [68] W.S. Gronier:  
Calculation of the Transient Behaviour of a Dilute-PUREX Solvent Extraction Process having Application to the Reprocessing of LMFBR Fuels. Report ORNL-4746 (1972)
- [69] R.H. Rainey, S.B. Watson:  
Modification of the SEPHIS Computer Program for Calculation of the Acid THOREX Solvent Extraction System. Amer. Nucl. Soc. Trans. 22 (1975) 315-317
- [70] W.C. Scotten:  
SOLVEX: A Computer Program for Simulation of Solvent Extraction Process. Report DP-1391 (1975)
- [71] G.L. Richardson, J.L. Swanson:  
Plutonium Partitioning in the PUREX Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate. Report HEDL-TME-37-31 (1975)
- [72] T. Nakashima, E. Zimmer:  
Computational Evaluation of Distribution Data of the System  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/30\% \text{ TBP}$  in Dodecane. Bericht JÜL in Bearbeitung (1984)
- [73] E. Hesford, H.A.C. McKay, D. Scargill:  
Tri-n-Butylphosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates-IV, Thorium Nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 321-325
- [74] R.A. Ewing, S.J. Kiehl, Jr., A.E. Bearse:  
Refining of Thorium by Solvent Extraction. Report BMI-955 (1954) 70 S.
- [75] A.D. Ryon:  
McCabe-Thiele Graphical Solution of Uranium-Thorium Partitioning from 30 % TBP-Amsco Solvent. Report ORNL-3045 (1961)
- [76] L. Finsterwalder:  
Über die Extraktionskinetik von Plutonium IV und Uran VI im PUREX-Prozeß. Dissertation TH München (1968), sowie F. Baumgärtner und L. Finsterwalder: J. Physic. Chem. 74 (1970) 108

- [77] E. Zimmer.  
Wird in JÜL-Spez. Teil 3 zu dieser Publikationsserie näher ausgeführt.
- [78] E. Zimmer, E. Merz:  
Chemical Processing of HTR Fuels applying either THOREX or PUREX Flowsheets. IAEA Specialists Meeting on Gas-Cooled Reactor Fuel Development and Spent Fuel Treatment, Moscow/UdSSR, 18.-21. October 1983. IAEA Proceedings (1984)
- [79] G.W. Reddick:  
Solvent Extraction in HTGR Reprocessing; Interim Development Report GA-A 13835 (1976)
- [80] F.R. Bruce, E.M. Shank, R.E. Brooksbank, J.R. Parrott, G.S. Sadowski:  
Operating Experience with two Radiochemical Processing Pilot Plants. Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 17 (1958) 49-72
- [81] R.G. Wilbourn:  
Solvent Extraction in HTGR Reprocessing. Interim Development Report II. Report GA-A 15030 (1978)
- [82] H. Fumoto, E. Zimmer, R. Kiyose, E. Merz:  
A Study of Pulse Columns for Thorium Fuel Reprocessing (I). Nuclear Technology 58 (1982) 447-464
- [83] H. Fumoto, E. Zimmer, R. Kiyose, E. Merz:  
Thorium fuel reprocessing with pulse columns II. Atomkern-energie/Kerntechnik 41 (1982) 273-278
- [84] G.L. Richardson:  
The effect of high solvent radiation exposure on TBP processing of spent LMFBR fuels. Report HEDL-TME-73/51 (1973) 128 S.
- [85] B.G. Brodda, D. Heinen:  
Solvent Performance in THTR nuclear fuel reprocessing. Part 2. On the formation of dibutylphosphoric acid by radiolytic and hydrolytic degradation of TBP-n-paraffin extractand. Nuclear Technology 34 (1977) 428-437

- [86] R. Becker, L. Stieglitz:  
Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System 20 Vol.-%  
Tributylphosphat-Dodekan-Salpetersäure. II. Produktanalyse.  
Bericht KfK-1373 (1973) 41 S.
- [87] C.A. Blake:  
Solvent Stability in Nuclear Fuel Processing. Report  
ORNL-4212 (1968)
- [88] D. Wallace, Jr.:  
Radiation Densities and TBP Radiolysis During THOREX Short  
Decay Runs. Report ORNL-2764 (1959) 17 S.
- [89] F. Baumgärtner, W. Ochsenfeld:  
Development and Status of LMFBR Reprocessing in the Federal  
Republic of Germany. Bericht KfK-2301 (1976)
- [90] H.K. Clark:  
Handbook of Nuclear Safety. USAEC Report DP-532 (1961)
- [91] J.T. Thomas (Ed.):  
Nuclear Safety Guide. TID-7016, Revision 2, Report ORNL/  
NUREG/CSD-6 (1978)
- [92] W. Thomas, W. Weber:  
Handbuch zur Kritikalität. Lehrstuhl für Reaktordynamik  
und Reaktorsicherheit der Universität München, GRS-  
Garching (1970-1980)
- [93] J.G. Moore, R.H. Rainey:  
Chemical Feasibility of Nuclear Poisons in Uranium-Thorium  
Fuel Processing Systems. Nucl. Science and Engineering 11  
(1961) 278-284
- [94] M. Loewenfeld, A. Diaz:  
Criticality of Aqueous Mixtures of U-233 and Th-232. Atomics  
16 (1963) 57
- [95] M. Münster, R. Böhnert, H. Bonka:  
Theoretische Untersuchungen zur Kritikalität von Wirbel-  
schichtöfen für HTR-Brennelemente. Bericht JÜL-1350 (1976)  
77 S.

- [96] J.L. English:  
THOREX Pilot Plant Corrosion Studies, II. Report ORNL-2844  
(1960)
- [97] F.G. Bodewig, W. Johannisbauer, G. Kaiser, P. Sckuhr:  
Komponentenentwicklung für die Auflösung, Speiselösungsein-  
stellung und Extraktion in JUPITER. Reaktortagung 1973,  
Karlsruhe. ZAED (1973) 421-424
- [98] H. Barnert-Wiemer, H. Hackfort, M. Heidendael, J. Patay,  
H. Vygen:  
Abgasreinigung in der Wiederaufarbeitung von Kernbrenn-  
stoffen. Bericht JÜL-Conf-30 (1979) 85-103
- [99] B. Bendick:  
Verfahren zur Abtrennung von Sauerstoff und Stickoxiden  
aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für  
HTR-Brennelemente. Bericht JÜL-1759 (1982) 153 S.
- [100] H. Nickel, E. Balthesen:  
Stand und Möglichkeiten der Brennelemententwicklung für  
fortgeschrittene Hochtemperaturreaktoren. Bericht JÜL-1159-  
RW (1975) 39 S.
- [101] K. Kroth, D. Herz, H. Lammertz, E. Merz, U. Wenzel:  
Classification of cladding hulls with regard to their  
conditioning and disposal. IAEA-Proc. SM-246/15 (1981)  
425-436
- [102] D. Aheimer:  
Untersuchung über die Verglasung von hochradioaktivem  
Feedklärschlamm und das Auslaugverhalten der Verglasungs-  
produkte. Diplomarbeit FH Aachen/Jülich (1983) 117 S.
- [103] E. Merz:  
Klassifizierung radioaktiver Abfälle sowie Festlegung von  
Abfallspezifikationen und Annahmebedingungen für die End-  
lagerung. Ein Ablaufschema. Bericht JÜL-Spez. 201 (1983)  
37 S. ISSN 0343-7639

[104] J. Wolf:

Endlagerung verbrauchter Brennelemente aus dem AVR-Versuchskernkraftwerk im Salzbergwerk ASSE. Bericht JÜL-1163 (1975)

[105] H. Brücher:

Weiterentwicklung des Einlagerungsverfahrens für mittelradioaktive Abfälle der oberen Aktivitätskategorie in Bohrlöchern. Förderungsvorhaben des BMFT (KWA 53023). Gemeinschaftsvorhaben KFA/GSF/PTB (1983)